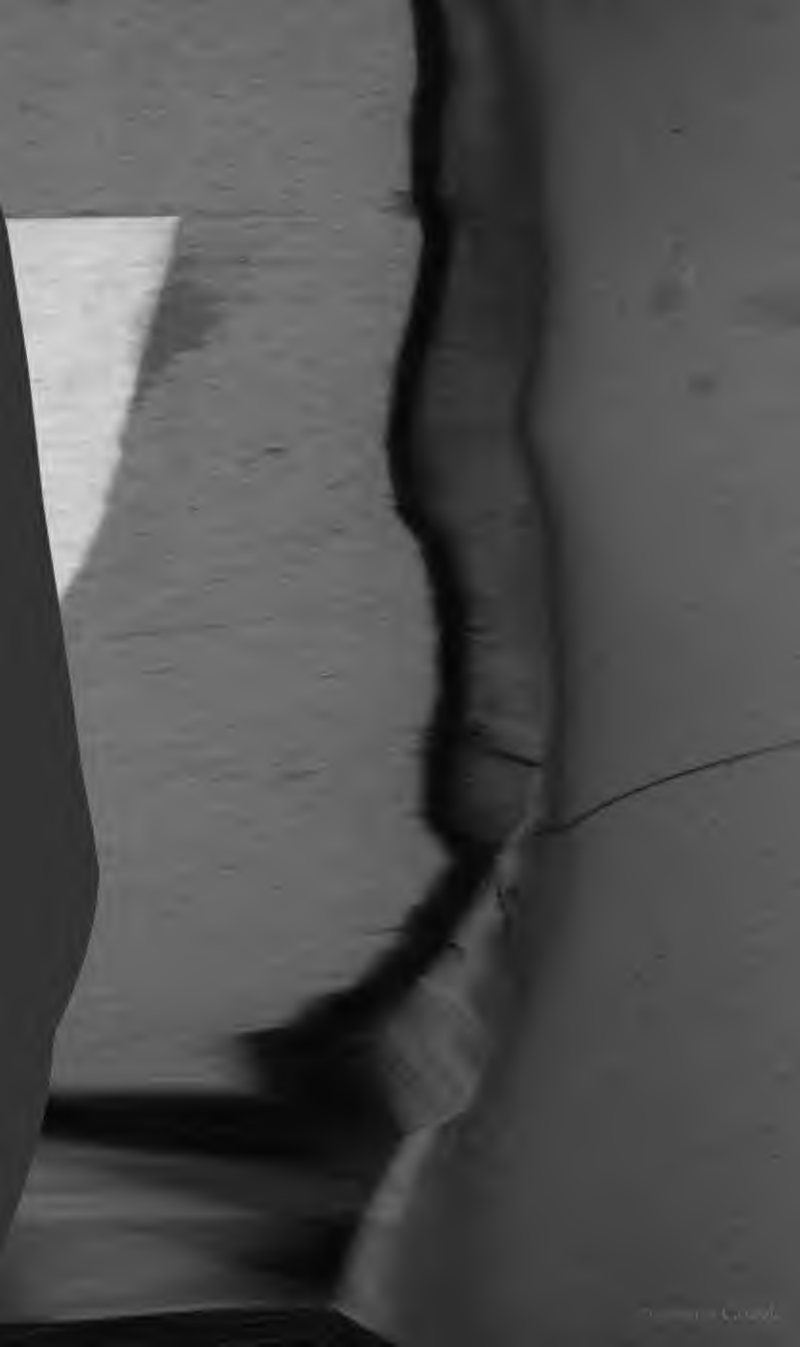
CHEMISCHES ZENTRALBLATT

Digitized by Google

REESE LIBRARY
OF THE
UNIVERSITY OF CALIFORNIA.
Received October 1883
Accessions No. 23205 Shelf No.
CHEMISTRY
LIBRARY

Digitized by Google



Digitized by Google

Pharmaceutisches

Central-Blatt

für

1843.

Vierzehnter Jahrgang.

Erster Band,
von No. 1 bis No. 30.

Mit einer Steindrucktafel.

Leipzig,
Verlag von Leopold Voss.

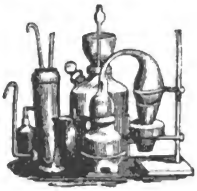
Digitized by Google

CHEMISTRY
LIBRARY

Digitized by Google

REESE LIBR

Pharmaceutisches Central Blatt.



4. Jan. 1843. № 1.

Redaction: *Dr.* A. Weinlig.

INHALT. Atomgewichte und Aequivalente der einfachen Körper. — Darstellung krystallin. Indigblaus auf nassem Wege, nach J. FRITZSCHE. — Bemerkungen über Chrysanil und Anilin und einige ihrer Zersetzungsproducte, von J. FRITZSCHE. — Ueber *Coca* und *Matico* von Dr. MARTIUS. — Ueber Jodarsen-Quecksilber, von SOUBEIRAN u. DONOVAN.

KL. MITTH. Ein physiologisches *Institut*. — Didym. — Kauharz. — Darstellung der *Flores Benzoës* nach GAUGER. — Neue Fermentole. — Benzoësäure in der *Rad. Inulae helenii*. — Analyse eines Blasensteins. — Verhärtetes *Smegma präputii*. — Gewinnung des Ricinusöls. — Nekrolog. — Du MENIL's Jubiläum.

Atomgewichte und Aequivalente der einfachen Körper.

Indem wir diesmal, wie gewöhnlich. mit der Aufzählung der Atomgewichte beginnen, sind wir in die Nothwendigkeit versetzt worden, mehrere Körper doppelt aufzuführen, da sich über dieselben die Ansichten getheilt haben und entweder, wie bei Kohlenstoff, die verschiedenen Zahlen gleichzeitig bei verschiedenen Chemikern und ihren Anhängern im Gebrauche sind, oder auch zwar gegenwärtig die alten Zahlen noch fast allgemein gelten, die neuen Bestimmungen aber von der Art sind, dass ihre baldige allgemeinere Annahme vorauszusehen ist. Es ist auch bei der gegenwärtig wahrzunehmenden Bewegung in Revision der Atomgewichte* nöthig gewesen, hier und da eine Anmerkung beizufügen. Endlich schien es zweckmässig, und zwar, abgesehen von aller Theorie, aus rein praktischen Gründen, neben den Atomgewichten auch die Aequivalente zu geben. Dass ein Aequivalent bei H, Cl, Br, J, F u. s. w. so viel ist, als ein Doppelatom nach BERZELIUS ist bekannt. — Es wird sonach die folgende Tabelle sammt den Bemerkungen eine ziemlich vollständige Uebersicht von dem gegenwärtigen Stande dieser Angelegenheit geben.

* Mit der Tendenz zur Erzielung einfacher Multipla des Wasserstoffatomgewichts.

Digitized by Google

Name des Körpers.	Zeichen	Atomgewichte.		Aequivalente.	
		O=100	H=1	O=100	H=1
Aluminium *	Al	171,167	27,432	171,167	13,716
Antimon	Sb	806,452	129,243	1612,904	129,243
Arsenik	As	470,042	75,329	940,084	75,329
Baryum	Ba	856,880	137,325	856,880	68,663
Beryllium nach B.	Be, G	331,261	53,088	331,261	26,544
— n. Awdejew **	—	58,084	9,308	58,084	4,654
Blei	Pb	1294,498	207,458	1294,498	103,728
Boron	B	136,204	21,828	136,204	10,914
Brom	Br	489,153	78,392	978,306	78,392
Cadmium	Cd.	696,767	111,665	696,767	55,833
Calcium n. B.	Ca	256,019	41,030	256,019	20,515
— n. Dumas, Erdmann & Marchand ***	—	250,000	40,000	250,000	20,000
Cerium nach B.	Ce	574,796	92,102	574,796	46,051
— Beringer †	—	577,000	92,928	577,000	46,464
Chlor ††	Cl	221,326	35,470	442,652	35,470
Chrom	Cr.	351,815	36,382	351,815	18,191
Eisen	Fe	339,205	54,363	339,205	27,281
Fluor	F	116,900	18,734	233,800	18,734
Gold †††	Au	1243,013	199,207	1243,013	99,604
Jod	J.	790,460	126,567	1580,520	126,567
Iridium	Ir.	1233,499	197,682	1233,499	98,841

* Da eine Verbindung, in der das Aluminium anders, als zu 2 Aeq. vorkommt, nicht bekannt ist, so würde man, wenn die Analogie mit dem Eisenoxyd nicht wäre, das Aequivalent verdoppeln müssen. Diess gilt auch vom Zirkon. Bei Antimon, Arsen und Phosphor ist aber das Aequivalent offenbar = einem Doppelatom.

** Cf. Centralbl. 1842. S. 631. Beryllerde = BeO.

*** Cf. Centralbl. 1842. S. 711.

† Cf. Centralbl. S. 566. Diese Atomgewichtsbestimmung muss aber, wegen der Entdeckung des Didyms durch Mosander in *Suspenso* gelassen werden.

†† Nach einer vorläufigen Notiz hat Marignac das Aequiv. des Chlors = 450—36 gefunden. Eine bald mitzutheilende grössere Abhandlung bestätigt jedoch das Aequivalent = 442,13 oder 35,4.

††† Das Aequivalent des Goldes ist jedenfalls besser doppelt so gross zu nehmen = 2456—199,2.

Digitized by Google

Name des Körpers.	Zeichen	Atomgewichte		Aequivalente	
		O=100	H=1	O=100	H=1
Kalium *	K	489,916	78,515	489,916	39,257
Kobalt	Co	368,991	59,135	368,991	29,568
Kohlenstoff n. B.	C	76,438	12,250	76,438	6,125
— n. Liebig		75,850	12,140	75,850	6,070
— n. Dumas		37,500	6,000	—	—
— n. March. & Erdm.		75,000	12,000	75,000	6,000
Kupfer	Cu	395,695	63,415	395,695	31,707
Lanthan **	La	451,879	—	—	—
Lithium	L	80,375	12,881	80,375	6,440
Magnesium	Mg	158,353	25,378	158,353	12,689
Mangan	Mn	345,887	55,432	345,887	27,716
Molybdän	Mo	598,520	95,920	598,520	47,960
Natrium ***	Na	290,897	46,620	290,897	23,310
Nickel	Ni	369,675	59,245	369,675	29,622
Osmium	Os	1244,487	199,444	1244,487	99,722
Palladium	Pd	665,899	106,708	665,899	53,359
Phosphor	P	196,143	31,436	392,286	31,436
Platin	Pt	1233,499	197,682	1233,499	98,841
Quecksilber ****	Hg	1265,822	202,863	1265,822	202,863
Rhodium	R	651,387	104,392	651,387	52,196
Sauerstoff n. B.	O	100,000	16,026	100,000	8,013
— n. Dumas u. And.	—	100,000	16,000	100,000	8,000
Schwefel †	S	201,165	32,239	201,165	16,119
Selen	Se	494,582	79,263	494,582	39,631
Silber ††	Ag	1351,607	216,611	1351,607	108,305
Silicium	Si	277,312	44,442	277,312	22,221

* Marignac nimmt das Atomgewicht des Kaliums = 490, also das Aeq. 39,3. Darüber ist auch noch Genaueres zu erwarten. Uebrigens wird man wohl bald allgemein annehmen, dass Kali = K_2O ist, und dann sind alle Zahlen zu halbiren.

** N. Choubine; Rammelsberg fand 454,88. In Folge der Entdeckung des Didyms ist die Zahl noch offen zu lassen.

*** Höchst wahrscheinlich zu halbiren.

**** Dem Vernehmen nach beschäftigen sich Erdmann und Marchand mit einer Atomgewichtsbestimmung.

† Erdmann und Marchand sollen auch über den Schwefel Bestimmungen gemacht haben.

†† Nach Marignac gerade 1350. Auch das Silber ist wahrscheinlich zu halbiren.

Digitized by Google

Name des Körpers.	Zeichen	Atomgewichte		Aequivalente	
		O=100	H=1	O=100	H=1
Stickstoff*	N	88,518	14,186	177,036	14,186
Strontium	Sr	547,285	87,709	547,285	43,854
Tantal	Ta	1153,715	184,896	1153,715	92,448
Tellur	Te	801,760	128,500	801,760	64,250
Thorium	Th	744,910	119,292	744,910	59,646
Titan	Ti	303,662	48,664	303,662	24,332
Uran**	U	803,786	131,210	803,786	66,605
Vanadium	V	855,846	137,157	855,846	68,578
Wasserstoff n. Berz.	H	6,239	1,000	12,478	1,000
— n. Dumas, Erdm.	—	6,250	1,000	12,500	1,000
Wismuth***	Bi	886,918	142,139	886,918	71,069
Wolfram	W	1183,000	189,590	1183,000	94,795
Yttrium	Y	402,514	64,508	402,514	32,254
Zink †	Zn	403,226	64,621	403,226	32,310
Zinn	Sn	735,296	117,840	735,296	58,920
Zirconium	Zr.	420,201	67,340	420,201	33,670

Darstellung krystallin. Indigblaus auf nassem Wege, nach J. Fritzsche.

Diese Methode besteht in einer Reduction, bei welcher man sich statt des Wassers des Alkohols als Lösungsmittel bedient, und statt der gewöhnlichen Reductionsmittel Traubenzucker in Verbindung mit Natron oder Kali anwendet. Bringt man nämlich Indigblau in eine

* Neuere Versuche scheinen auf die Zahl 87,5 oder das Aequivalent 175—14 hinzudeuten. Berechnet man nach dem spec. Gew. des Stickstoffs (Dumas & Stas), so findet man 175,8. Svanberg (Jahresber. 22) fand aus dem wasserfr. salpeters. Bleioxyd im Mittel 174,37.

** Nach den neueren Untersuchungen, wenn man sie nach Centralblatt 1842. S. 325 berechnet. Peligot will das Aeq. 750—60. Ebelmen will 742,875.

*** Eine bald mitzutheilende Abhandlung von Werther macht es fast gewiss, dass Wismuthoxyd doch $Bi_2 O_3$ und also die alte Zahl 1330,3 wieder anzunehmen sei. Cf. Jacquelain Centralbl. 1838. S. 296.

† Jacquelain, Centralbl. 1842. S. 748 fand 414. Vielleicht ist das Aeq. 412,5 = 33 das richtige.

Digitized by Google

heisse alkoholische Kali- oder Natronlösung, und setzt derselben eine ebenfalls heisse alkoholische Lösung von Traubenzucker zu, oder umgekehrt, so reducirt sich in wenigen Augenblicken das Indigblau, und es entsteht eine bei völligem Ausschlusse der Luft gelbrothe, einen angenehmen Blumengeruch besitzende Lösung; diese zieht, mit der Luft in Berührung gebracht, mit grosser Energie Sauerstoff aus derselben an, geht dabei, indem sie Indigblau in krystallinischem Zustande absetzt, mit einem prachtvollem Farbenspiele durch alle Nüancen von Roth und Violett in Blau über, und bildet nach vollendeter Oxydation eine braune Flüssigkeit mit darin schwimmenden, im Sonnenlichte mit der bekannten Kupferfarbe sehr schön glänzenden blättrigen Krystallen von Indigblau. Alle Substanzen, mit welchen das Indigblau verunreinigt war, sind entweder gleich anfangs ungelöst geblieben, oder die in die Auflösung mit übergegangenen bleiben darin auch nach dem Ausscheiden des Indigblaus gelöst, und diess findet auch bei der Anwendung von rohem Indigo Statt, dessen man sich ohne alle vorherige Reinigung zu dieser Operation bedienen kann.

Bei kleinen Mengen der reducirten Flüssigkeit, selbst bei 8 bis 12 Unzen geht die Oxydation mit grosser Schnelligkeit vor sich, wenn man die rothe Flüssigkeit wiederholt aus einem Glase in ein anderes umgiesst, dabei werden jedoch auch die Krystallblättchen sehr viel kleiner, als wenn man die Flüssigkeit der Ruhe überlässt, und die Oxydation nur allmälig von oben nach unten fortschreitet; es thut diess aber nur dem brillanten Ansehen des Präparates Eintrag, ohne seine Reinheit zu gefährden, und wenn es sich daher darum handelt, schnell grössere Mengen reinen Indigblaus darzustellen, kann man getrost das Umgiessen zur Beschleunigung der Operation in Anwendung bringen.

Was das Mengenverhältniss der anzuwendenden Substanzen betrifft, so hat F. noch nicht ausgemittelt, wie gering man das Verhältniss des Traubenzuckers und Alkalis zum Indigo nehmen kann, ausser ökonomischen Gründen kann diess aber auch noch deshalb von Wichtigkeit sein, weil ein Ueberschuss des Reductionsmittels das sich ausscheidende Indigblau leicht von neuem reduciren und so die Operation verlangsamen könnte.

Vier Unzen gepulverten rohen Indigos und vier Unzen Traubenzucker wurden in einer 12 Pfund haltenden Flasche mit heissem Alkohol von 75 p. C. R. übergossen, darauf mit einer Auflösung von sechs Unzen höchstconcentrirter Aetznatronflüssigkeit in einer hinreichenden Menge heissen Alkohols vermischt, die Flasche nun unter starkem Umschütteln mit heissem Alkohol noch vollends angefüllt und jetzt gut verkorkt der Ruhe überlassen. Schon nach einigen Stunden hatte sich die Flüssigkeit hinreichend geklärt, und es wurde nun mit einem Heber das Klare in eine andere, grössere Flasche übergeführt, welche, leicht bedeckt, einige Tage der Ruhe überlassen wurde. Als die Oxydation und Ausscheidung des Indigblaus vollendet war, und die vorher schön rothe Flüssigkeit eine braune, nun nicht mehr sich verändernde Farbe angenommen hatte, wurde filtrirt, und das Indigblau anfangs mit Alkohol, dann aber mit heissem Wasser so lange ausge-

Digitized by Google

süsst, bis das ablaufende farblos war. Dieses sehr schnell von Statten gehende Auswaschen mit Wasser ist die einzige Reinigung, welcher man das auf diese Weise dargestellte Indigblau zu unterwerfen hat, und zwar aus dem Grunde, weil sich auf die Krystalle des Indigblaus gewöhnlich eine braune, in Alkohol unlösliche und daraus in kleinen Tröpfchen sich ausscheidende, in Wasser dagegen leichtlösliche klebrige Masse abgesetzt hat, welche ein noch zu untersuchendes Product der Einwirkung des Natrons auf den Traubenzucker ist. Diese Substanz bringt auch die Erscheinung hervor, dass sich die an die Wände der Gefässe angesetzten Indigblaukrystalle durch Alkohol gewöhnlich nicht abspülen lassen, während diess durch Wasser sehr bald und leicht geschieht.

Das in diesem Versuche erhaltene Indigblau wog genau 2 Unzen und betrug also 50 pCt. vom angewendeten Indigo; die alkoholische Flüssigkeit wurde, mit neuen Mengen von Natron und Traubenzucker nochmals heiss auf den in der Flasche gebliebenen Rückstand gegossen, gab aber nur noch eine Drachme oder 3 pCt. ungefähr Ausbeute von Indigblau, und als nun der Rückstand mit Wasser verdünnt und nach hinreichendem Aussetzen an die Luft filtrirt wurde, zeigte sich, dass nur eine sehr unbedeutende Menge Indigblau darin zurückgeblieben war. Daraus aber erhellt von selbst die Vorzüglichkeit der neuen Methode.

Das so dargestellte Indigblau bildet ein gröbliches Pulver, welches sich durch eine, besonders im Sonnenlichte sehr glänzende Kupferfarbe auszeichnet, und dadurch gleich auf den ersten Anblick seine krystallinische Beschaffenheit zu erkennen giebt; es ist zwar nicht möglich, die Form der Krystalle mit blossen Augen zu erkennen, und auch unter dem Mikroskope möchte diese wohl schwerlich mit völliger Sicherheit auszumitteln sein, allein man erkennt wenigstens bei der mikroskopischen Betrachtung mit der grössten Deutlichkeit, dass sie aus sehr dünnen Blättern mit scharf begrenzten Flächen bestehen, ein Aggregatzustand, dem sie die Eigenschaft verdanken, bei kleinem Gewichte einen grossen Raum (eine Unze ungefähr den Raum von 6 bis 3 Unzen Wasser) einzunehmen.

Die braune Flüssigkeit, welche man bei dieser Darstellung des Indigblau als Nebenproduct erhält, und welche eine genauere Untersuchung verdient, enthält nur den grössten Theil der in dem angewendeten Indigo neben dem Indigblau enthaltenen organischen Substanzen aufgelöst, allein nicht alle wenigstens in dem Zustande, worin sie vor der obigen Behandlung sich befanden. Diess geht ganz klar aus dem Umstande hervor, dass ein auf die alte Weise durch Reduction bereitetes und zwar schon mit vielem Alkohol behandeltes, aber dessen ungeachtet noch Indigroth haltendes Indigblau bei der Behandlung mit blosser alkoholischer Natronlösung ebenfalls eine Lösung von schön rother Farbe gab, welche sich an der Luft ohne alle Absetzung von Indigblau in eine braune verwandelte, so dass also das Indigroth in einer alkalischen Lösung durch den Einfluss des Sauerstoffes Veränderungen zu erleiden scheint. Beim Verdunsten des Alkohol schei-

Digitized by Google

det sich aus dieser letzteren, wahrscheinlich nur dem Indigroth ihre Färbung verdankenden Flüssigkeit eine in Wasser unlösliche Substanz aus, und das in Wasser mit brauner Farbe Lösliche wird durch Säure als flockiger brauner Niederschlag gefällt; ähnlich verhält sich auch die von der Reduction des Indigs herstammende Flüssigkeit, welche jedoch schon ihrer Abstammung zufolge noch andere Substanzen aufgelöst enthalten muss.

Es bleibt nun noch zu untersuchen übrig, in was für Producte der Traubenzucker sich bei der Reduction des Indigblaues umwandelt, und ob sich bei der Anwendung von Alkohol ebenfalls Ameisensäure bildet, wie es nach Liebig bei der Anwendung von Wasser Statt findet. Jedenfalls ist die Wirkung des Traubenzuckers bei heissen, sowohl wässrigen als alkoholischen Flüssigkeiten energisch und momentan, und es kann daher unter diesen Bedingungen nicht die Rede sein von einem Gährungsprocesse, wie man noch hier und da angeführt findet.

Man erhält beim Zusammenbringen von Indigo, Traubenzucker, Natronlösung und heissem Wasser augenblicklich eine sogenannte Küpe, welche F. nach dem Absetzen von dem Ungelösten, durch einen Heber abzog, und durch Schütteln an der Luft sich oxydiren liess. Nachdem alles Indigblau ausgeschieden war, wurde filtrirt, und dadurch eine äusserst langsam durchlaufende Flüssigkeit von braungrüner Farbe erhalten, welche folgende Eigenschaften zeigte: Säuren brachten darin einen bedeutenden, bläulich graugrünen Niederschlag hervor, welcher nach dem Auswaschen und Trocknen diese Farbe unverändert beibehielt, und zum grossen Theile wenigstens in Alkohol mit rothbrauner Farbe löslich war. Aus der von dem Niederschlage abgelaufenen Flüssigkeit schied sich beim Verdampfen eine harzartige Substanz von brauner Farbe aus, welche etwas weniges löslich in Wasser, und vollkommen löslich in Alkohol war.

Die fragliche Flüssigkeit gab ferner beim Vermischen mit Kalkwasser einen bläulichgrauen Niederschlag (die Verbindung von Indigbraun mit Kalkerde?), und aus der davon abfiltrirten Flüssigkeit fällte Säure einen grünlichen, flockigen Körper, während die Flüssigkeit auch hier wieder beim Abdampfen einen harzähnlichen Körper absetzte. Alles dies scheint darauf hinzudeuten, dass dieser Weg wahrscheinlich in Verbindung mit der Untersuchung der alkoholischen, von der Reduction des Indigs resultirenden Flüssigkeit geeignet seyn möchte, weitere Aufschlüsse über das derselben noch sehr bedürfende Indigbraun zu geben.

Auch das auf diese letztere Weise erhaltene Indigblau, dessen Auswaschen übrigens eine sehr lange Zeit in Anspruch nimmt, giebt beim Behandeln mit einer alkoholischen Natronlösung einen bedeutenden Gehalt an Indigroth zu erkennen. Die Eigenschaft des Indigroths, von Alkali bei Gegenwart von Alkohol leicht aufgelöst zu werden, giebt endlich noch ein Mittel an die Hand, das auf die alte Weise aus der Vitriolküpe dargestellte Indigblau von dem Indigroth zu reinigen. *(Bullet. de la Cl. phys. mathém. de l'Ac. de St. Pétersb. I. p. 97 — 103.)*

Digitized by Google

Bemerkungen über Chrysanil und Aniliu, und einige ihrer Zersetzungsproducte, von J. Fritzsche.

Chrysanil. Die leichte Zersetzbarkeit der Chrysanilsäure ist es hauptsächlich, welche der Erforschung ihrer Zusammensetzung hindernd entgegentritt, in sofern sie nämlich die Darstellung reiner Salze derselben zu einer sehr schwierigen Aufgabe macht. Die verschiedenen Resultate, welche bei der Analyse der unter scheinbar gleichen Bedingungen zu verschiedenen Malen dargestellten Blei- und Zinksalze auch neuerdings wieder erhalten wurden, sind wahrscheinlich durch diese Zersetzbarkeit bedingt.

Ganz kürzlich ist es endlich gelungen, das Ammoniaksalz der Säure in einer, wie es scheint, nichts zu wünschen übrig lassenden Reinheit darzustellen, und zwar indem man sich des Alkohols als Lösungsmittel bediente, aus welchem das Salz unter gehörigen Vorsichtsmaassregeln, namentlich bei Ausschluss des Sauerstoffes der Luft, in feinen nadelförmigen orangegelben Krystallen anschiesst.

Bringt man Chrysanilsäure mit wässrigem Ammoniak zusammen, so nimmt die anfangs schön goldgelbe Flüssigkeit, sobald sie durch den Geruch einen Ueberschuss von Ammoniak zu erkennen giebt, eine grünliche Farbe an, und diess beruht auf einer Zersetzung, über welche man durch Anwendung frisch gefällter, noch feuchter Säure und concentrirter Ammoniakflüssigkeit weitere Aufschlüsse erhält. Unter diesen Umständen nämlich entsteht ein krystallinisches Product von grüngelber Farbe, welches kein Ammoniak als solches enthält, weil es beim Behandeln mit kalter Aetzkalilauge keine Spur von Ammoniak erkennen lässt. Eine Auflösung dieses Körpers in Wasser oder Alkohol giebt mit Salzsäure versetzt beim freiwilligen Verdampfen eine in nadelförmigen Krystallen von gelbgrüner Farbe anschiessende Substanz, deren Auftreten jedoch durch geringfügige Umstände, wie Erhitzen der Flüssigkeit oder längeres Stehen an der Luft, durch gleichzeitiges Auftreten eines in blauen Flocken sich aussondernden Körpers ganz oder theilweise verhindert wird. Mit salpetersaurem Silber giebt die Auflösung des obigen Körpers einen in schwarzblauen, mannigfach gekrümmten und in einander gefilzten, langen mikroskopischen Fäden sich ausscheidenden Niederschlag, dessen Erscheinen jedoch nicht selten von gleichzeitiger Ausscheidung metallischen Silbers begleitet ist.

Salpetersaures Silber zu einer, Chrysanilsäure aufgelöst enthaltenden Flüssigkeit gebracht, bewirkt sehr schnell eine Zersetzung derselben; im ersten Augenblicke scheidet sich zwar ein orangerother flockiger Niederschlag aus, welcher wahrscheinlich chrysanilsaures Silberoxyd ist, allein schon nach wenigen Augenblicken geht die Farbe desselben in ein dunkles Braunroth über, und setzt man nun etwas Salpetersäure zu, so bildet sich daraus ein schwerer, grauer, sehr viel Silber enthaltender Niederschlag, während an der Flüssigkeit ein noch zu untersuchendes, durch Neutralisiren mit Ammoniak in fleischfarbenen Flocken fällbares Silbersalz gelöst bleibt. Der Niederschlag besteht aus einem Gemenge von wenigstens zwei Substanzen; kochender

Digitized by Google

Alkohol löst daraus dieselbe Substanz auf, deren F. bereits am Schlusse seiner früheren Abhandlung als eines durch Stehen einer Auflösung von Chrysanilsäure an der Luft sich bildenden Zersetzungsproductes erwähnt hat. Sowohl auf dem dort angegebenen als auch auf obigem Wege dargestellt, besitzt diese Substanz eine mehr oder weniger dunkle grüne Farbe, welche jedoch nur auf einer Verunreinigung mit einer blauen Substanz beruht; Salpetersäure nämlich verwandelt beim Erhitzen, ohne die Substanz selbst erheblich anzugreifen, ihre grüne Farbe in eine rein citrongelbe, und giebt somit ein vortreffliches Mittel zu ihrer Darstellung in reinem Zustande an die Hand.

Ausführlich hat F. bereits früher der interessanten Zersetzung erwähnt, welche die Chrysanilsäure beim Kochen mit verdünnten Mineralsäuren erleidet, und hat dabei auch angegeben, dass sich die dabei entstehende schwarzblaue krystallinische Substanz verschieden verhält, je nachdem sie noch feucht oder schon getrocknet und einige Zeit aufbewahrt ist. Uebergiesst man sie in trocknem Zustande mit kaltem Alkohol, so erhält man eine schön rothe Lösung, auf dem Filtrum aber bleibt ein indigblauer Körper zurück, welcher zum grössten Theile wenigstens aus einer neuen Substanz besteht. Es hat dieser neue Körper mit dem Indigblau nur die blaue Farbe in formlosem Zustande gemein, er unterscheidet sich davon aber auf das entschiedenste durch sein Verhalten gegen Aether und Alkohol, womit er schon in der Kälte veilchenblaue Auflösungen giebt. Kochender Alkohol löst etwas mehr davon auf, und setzt ihn beim Erkalten in kleinen, schuppigen, schwarzblauen Krystallen wieder ab, welche sich von denen des Indigblau, schon dem äussern Ansehen nach, durch den Mangel des bekannten Kupferglanzes unterscheiden.

Kocht man Chrysanilsäure mit Alkohol, dem einige Tropfen Schwefelsäure zugesetzt sind, so tritt die mit Wasser niemals ausbleibende Zersetzung nicht ein; man erhält dagegen eine rothbraune Auflösung, welche entweder schon beim Erkalten, oder doch beim gelinden Verdampfen des Alkohol ein rothbraunes, krystallinisches, allem Anscheine nach aus einer Verbindung der beiden Säuren bestehendes Product absetzt. Ein ähnliches Resultat erhält man mit Salzsäure, und zwar schiesst die Verbindung mit derselben in langen, sehr feinen nadelförmigen Krystallen von rother, nur wenig ins Braune stechender Farbe an, wenn man eine heisse, alkoholische Lösung von chrysanilsaurem Ammoniak mit überschüssiger Salzsäure versetzt langsam erkalten lässt.

Anilin. Bei der Beschreibung des Anilins hat F. schon erwähnt, dass dasselbe Jod in grosser Menge auflöst, und damit zu einem breiartigen Gemenge kleiner Krystalle mit einer ölartigen Flüssigkeit erstarrt; diese Krystalle nun sind nichts anderes als jodwasserstoffsaures Anilin, und es hat demnach eine Zersetzung eines Theiles Anilin Statt gefunden, welches den Wasserstoff zur Bildung der Jodwasserstoffsäure geliefert hat, während an seine Stelle Jod getreten, und so noch eine neue, tief braungefärbte, flüssige, jodhaltige Verbindung entstanden ist. Ein sehr leichtes Mittel, diesen Körper von dem

Digitized by Google

Anilinsalze zu trennen, ist die Behandlung mit Aether, welcher den flüssigen Körper auflöst, das in grosser Menge vorhandene jodwasserstoffsaure Anilin aber ungelöst lässt; dieses löst man dann in Wasser und erhält beim freiwilligen Verdampfen desselben das Salz in schönen und grossen Krystallen.

Das interessante Verhalten der Chromsäure, und unter gewissen Umständen auch der Salpetersäure gegen das Anilin führte darauf, auch die Einwirkung der Sauerstoffverbindungen des Chlors auf das Anilin zu untersuchen, und dies hat auch in der That der Beachtung werthe Resultate geliefert. Bringt man nämlich zu einer mit gleichen Theilen Alkohol vermischten Lösung eines Anilinsalzes eine mit Salzsäure versetzte Auflösung von chlorsaurem Kali, so entsteht nach einiger Zeit, je langsamer desto sicherer, ein schön indigblauer, flockiger Niederschlag, und zwar bei einigermaassen concentrirter Lösung in so grosser Menge, dass die Flüssigkeit dadurch eine dickliche Beschaffenheit bekommt. Filtrirt man nun und wäscht mit Alkohol aus, so geht die blaue Farbe des Niederschlages, je nachdem die freie Säure verschwindet, in eine grüne über, und nach dem Trocknen hat man einen dunkelgrünen, sehr zusammengeschrumpften Körper; dieser enthält gegen 16 pCt. Chlor, und seine Zusammensetzung scheint durch die empirische Formel $C_{24} H_{20} N_4 Cl_2 O$ ausgedrückt werden zu können, wornach von 2 Atomen Anilin 8 Atome Wasserstoff mit 4 Atomen des Sauerstoffs der Chlorsäure sich zu Wasser verbunden hätten, die übrigbleibenden Atome des einen und der anderen aber zu dem neuen Körper zusammengetreten wären.

Wenn jedoch auch die Bildung des neuen chlorhaltigen Körpers (analoge Verbindungen liefert Anilin bei der Behandlung mit bromsaurem oder jodsaurem Kali und Schwefelsäure) wirklich auf so einfache Weise Statt gefunden hat, so ist doch ein Theil des Anilin noch auf andere Weise zersetzt worden. Die von dem blauen Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit enthält einen sie bräunlichroth färbenden, harzartigen Körper gelöst, und giebt bei weiterer Behandlung mit chlorsaurem Kali und Salzsäure zu einer interessanten Reaction Veranlassung. Erhitzt man nämlich diese Flüssigkeit zum Kochen und setzt nun in kleinen Mengen Salzsäure und chlorsaures Kali zu, so findet eine lebhafte Entwickelung von chloriger Säure statt, die Flüssigkeit nimmt eine hellgelbe Farbe an, und bleibt anfangs vollkommen klar, fängt jedoch bald an sich durch Ausscheidung sehr feiner Krystallblättchen zu trüben; einmal begonnen, nimmt diese Ausscheidung sehr schnell so lange zu, bis entweder kein anilinartiger Körper, oder keine chlorige Säure mehr in der Flüssigkeit vorhanden ist, und lässt man nun erkalten, so sondert sich auch dabei noch eine kleine Menge dieses Körpers aus, welchen man durch Filtriren und Auswaschen mit Wasser in fast vollkommen reinem Zustande erhält. Der so gebildete Körper besitzt alle Eigenschaften des von Erdmann auf anderem Wege aus dem Indigo erhaltenen Chloranil, und ist auch in der That nichts anderes.

Vergebens hat sich F. bisher bemüht, die Zusammensetzung des

Digitized by Google

grünen Körpers auszumitteln, welcher durch Einwirkung von Chromsäure auf das Anilin entsteht, und ein so charakteristisches Kennzeichen desselben ist. Abgesehen davon, dass die Producte schon dem äusseren Ansehen nach verschieden ausfallen, je nachdem man mehr oder weniger Chromsäure, und einen grösseren oder geringeren Ueberschuss einer anderen Säure anwendet, geben auch scheinbar gleichartige Producte ganz verschiedene Resultate bei der Analyse, zu denen der Schlüssel noch fehlt. Es wird genügen, anzuführen, dass F. einmal 2,12 pCt. und ein anderes Mal 31,00 pCt. Chromoxyd, und ebenso 62,66 pCt. und 33,93 pCt. Kohlenstoff erhielt. *(Bullet. de la Cl. phys. math. de l'Ac. de St. Pétersb. I. p.* 103 — 108*).*

Ueber *Coca* und *Matico*, von Dr. Martius.

Vor wenig Wochen erhielt ich eine kleine Probe der berühmten *Coca* oder *Ypadu* der Brasilier. Es sind dies die Blätter von *Erythroxylon Coca Lam.*, von denen ich eine kurze Nachricht in meinem Grundriss S. 168 gegeben habe. Dieses Kraut scheint in Peru eben so sehr geschätzt zu sein, wie der *Mate* in Paraguay, und ich theile zur näheren Kenntniss Nachfolgendes mit.

Die *Coca* ist das Blatt eines Strauches, der besonders in Bolivia, jenseits der Anden wächst. Die Indianer kauen das Blatt, fast wie bei uns der Tabak gebraucht wird; sie nehmen soviel, als sie mit dem Daumen und den nächsten zwei Fingern bequem fassen können, feuchten es gehörig mit Speichel, thun dann ein wenig ungelöschten Kalk in Pulver darauf, und machen die Masse zu einer Kugel, die sie in den Mund nehmen, und wovon sie sich zuweilen Tage lang erhalten, indem sie ab und an die Ration erneuern. Auf Botenreisen, die oft 10 — 12 Tage dauern, und wo der Indier sich nicht zum Schlaf legt, sondern nur zuweilen ½ Stunde gegen einen Baum oder Fels lehnt, hat der Indier nur seine *Coca*, und geniesst ausserdem täglich 1 oder 2 mal etwa einen Löffel voll Mehl von geröstetem Mais, mit Wasser angerührt, so ist z. B. mir aus guter Quelle eine Reise berichtet, 130 deutsche Meilen in 175 Stunden successive. In den Minen arbeiten die Indianer paarweise, 24 Stunden zusammen, und einer ruht, wenn der andere arbeitet. Die Arbeit ist schwer; mit dem 20 bis 24 *℔.* schweren Hammer und einem Meissel von 2 bis 3 *℔.* werden die Stücke Erz vom Fels losgeschlagen; — in der ganzen Zeit hat der Indier nur seine *Coca* mit Kalk, und das Maismehl; und nach 24 Stunden Arbeitszeit ebensoviel Rast. Bei den wilden Indiern ist das Kauen der frischen *Coca* zum Lastergenuss geworden, wie beim Chinesen das Opiumrauchen; es macht den Menschen stumpfsinnig, treibt ihn hinaus in die Wälder, dass er erst nicht unter Dach bleiben kann, und zuletzt im freien Walde, nackt wie das Thier, in wilder Raserei stirbt.

Bei dieser Zusendung erhielt ich auch noch ein Muster eines an-

Digitized by Google

dern Gewächses, welches in Peru ungemein hochgeschätzt wird, und wenn ich nicht irre, einer *Phlomis* angehört. Es ist die *Matica* oder *Matico*, von der ich eine kurze Notiz im Dictionnaire von Merat und Lens finde. Die Probe war mit nachfolgendem Schreiben, dem man die Uebersetzung anmerkt, versehen.

Matico, ein Baum, der im Innern von Peru, jenseits der Anden wild wächst, dessen Blatt grosse Heilkräfte besitzt, und dessen Gebrauch man von den Indianern gelernt hat nach folgender Regel: Das Blatt wird am Feuer gedörrt, darf jedoch nicht von der Flamme berührt oder verbrannt werden. Dann wird es zerrieben, durch ein feines Sieb gegeben, um alles Körnige zu entfernen, und der übrig bleibende feine Staub ist das Heilmittel für äusserliche Verwundungen. Ich habe damit die Probe gemacht bei einem Pferde, welches mitten auf dem Rücken eine offene Wunde hatte, 8 Zoll lang, stark geschwollen, und worin wildes Fleisch war. Die Wunde ward mit lauwarmen Wasser und einem weichen Schwamme gewaschen, dann der Matico-Staub dünn übergestreut, und so blieb das Thier stehen; am folgenden Tage ward die Kruste, die sich gebildet hatte, auf gleiche Weise abgewaschen, und von neuem Matico-Staub aufgestreut, und so diese Procedur alle 24 Stunden erneuert. In 5 Wochen war die Wunde nicht allein geheilt, sondern auch mit Haar überwachsen, und während zwei Jahren, dass ich nachher das Pferd im Gebrauch hatte und oft ritt, hat sich die Wunde nicht wieder geöffnet, obschon sich zuweilen nach einem langen Ritt eine kleine Geschwulst zeigte, die sich jedoch in 1 — 2 Tagen wieder verlor.

Die Indianer (ein sehr üppiges Volk) sollen auch durch ein Getränk vom frischen Blatt, das sie den Weibern geben, diese sehr hitzig machen, und sollen ferner — durch Getränke von den männlichen und weiblichen Blüthen, was sie reciproce Männern und Weibern geben — beide Theile sonst bis zur Raserei entzünden. Die Indianer sollen ferner auch behaupten, dass das frische Blatt Heilkraft genug besitzt, um Verblutung vom Puls oder Abschnitt (?) augenblicklich zu hemmen und die Ader zu heilen; doch habe ich letztere Berichte nur vom Hörensagen. *(Originalmittheilung.)*

Ueber Jodarsen-Quecksilber, von Soubeiran u. Donovan.

Wir haben im Centralbl. 1839 S. 825 Donovan's Vorschrift zur Bereitung des Arsen-Queksilberjodids gegeben. Soubeiran giebt an, dass nach den vorgeschriebenen Verhältnissen das Jod nahe hinreiche, um beide Metalle in Jodide zu verwandeln, so dass in 100 Grm. der Flüssigkeit 0,979 Gr. Arsenjodid und 0,899 Grm. Quecksilberjodid vorhanden seien, was wohl auch Donovan's Intention gewesen zu sein scheine; obgleich andererseits Manches in Donovan's Aufsatz auf die Annahme deute, dass Quecksilberjodür in der Flüssigkeit vorhanden sein solle. — Soubeiran hat stets, wenn er das Donovan'sche Mittel

Digitized by Google

bereitete, einen Rückstand von Arsenik behalten; dieser konnte wohl von einem Jodverluste durch Verflüchtigung abhängen; offenbar aber auch davon, dass sich nicht Quecksilberjodur, sondern Quecksilberjodid bildete, wodurch ein kleiner Jodmangel in Bezug auf das Arsen eintrat. In der That bemerkte auch S., als er 100 Th. Arsenjodid mit 65 Th. Quecksilberjodür und 10000 Th. W. anrührte, schon bei gewöhnlicher Temperatur eine Abscheidung von Arsen, während bei Anwendung von 100 Th. Arsenjodid und 90 Th. Quecksilberjodid sich alles klar auflöste. Es scheint daher zweckmässiger, geradezu 1 Th. Arsenjodid und 1 Th. Quecksilberjodid mit wenig W. anzurühren, 98 Gr. heisses W. aufzugiessen und die klare Lösung zu filtriren. Das so erhaltene Mittel werde stets von gleicher Beschaffenheit und klar sein. (*J. de Pharm.* 1841 *Dec. p.* 744—747).

Donovan bemerkt dagegen, dass man bei hinlänglich fortgesetztem Reiben und zwar unter Anwendung einer solchen Menge von Alkohol, dass die Masse während des Reibens nicht trocken wird, bei Anwendung der von ihm angegebenen Verhältnisse sicher nur einen höchst unbedeutenden Arsenrükstand erhalten werde. Von 5 Pinten seiner Flüssigkeit erhielt der Verf. nur 2 Grm. eines trockenen Rückstandes, der nach genauer Prüfung nuretwa $^1/_{20}$ Arsenik enthielt. Bei unvollständiger Verreibung, Anwendung feuchten Jods u. s. w. kann der Rückstand allerdings grösser ausfallen. — Die von ihm vorgeschriebene Quantität reiche auch nach Plisson's Analyse des Arsenikjodids und nach Gay. Lassac's Analyse des Quecksilberjodids nicht blos beinahe, sondern gerade hin, um beide Metalle in Jodide zu verwandeln. Seine Methode müsse daher dieselben Resultate bei richtiger Ausführung geben, als die directe von Soubeiran, nur dass die Quantitäten beider Jodide nicht absolut gleich sind. Er giebt nun folgende etwas abgeänderte Formel: Arsenik 6,08 Gr., Quecksilber 14,82 Gr., Jod 49 Gr., Wasser 8 Unzen; Bereitung ganz wie früher. Jede Drachme des Mittels erhält dann $^1/_8$ Gr. arsenige S., $^1/_4$ Gr. Quecksilberoxyd, $^3/_4$ Gr. Hydriodsäure.

Da Jodarsen durch Wasser in Hydriodsäure und arsenige S. zerlegt wird, so hält Kane Donovan's Mittel für eine Auflösung von Quecksilberjodid in Hydriods., der freie arsenige S. zugemischt ist. Plisson hat jedoch schon daraus, dass die wässrige Lösung des Arsenjodids gelb ist und an der Luft kein Jod entwickelt, geschlossen, dass sie eine jodwasserstoffsaure arsenige S., nicht aber ein Gemenge beider freien Säuren enthalte. Kane giebt zwar an, die wässrige Lösung des Arsenjodids sei farblos und werde erst später durch Jodausscheidung gelb und braun; Donovan will aber etwas dergleichen nicht bemerkt haben. Die Entscheidung der Frage hängt überhaupt von der Erörterung über das Verhalten der Haloidsalze zu Wasser ab.

Donovan fügt seiner Abhandlung eine Menge Beobachtungen von Carmichael, Croker, Graves, Irvine, Cusack, Marsh, O'Reilly, Jones u. s. w. über die Anwendung des Mittels in Psoriasis, Syphilis u. s. w. bei. (*Dublin Journ. No. LXV. p.* 165—198.)

Digitized by Google

Kleinere Mittheilungen.

Ein physiologisches Institut, deren bereits in Breslau, Rostock und Bonn bestehen, ist am 8. November 1842 unter R. Wagner's Leitung eröffnet worden. Die Mitwirkung des Dr. J. Vogel verspricht auch für die chem. Seite der Sache reiche Ausbeute von der Thätigkeit der Anstalt. Die Eröffnungsrede Wagner's ist auch im Druck erschienen (Göttingen 1842) und verbreitet sich auf sehr interessante Weise über das Verhältniss der Physiologie zu den physikalischen Wissenschaften und zur praktischen Medicin.

Didym. Aus Mosander's, durch eine Bemerkung von Scherer über die Farbe des Lanthan- und Ceroxyds hervorgerufenen, Mittheilungen geht hervor, dass dieses Metall, dessen Oxyd die Yttererde und die Oxyde des Cers und Lanthans so hartnäckig begleitet, die Ursache dieser Färbungen ist. Reines Ceroxyd ist nämlich citronengelb, reines Lanthanoxyd farblos, Didymoxyd dagegen dunkelbraun. Die Salze des Didyms sind rosenroth, die des Ceroxyduls und Lanthanoxyds farblos. Es ist noch nicht möglich gewesen, die drei Oxyde scharf zu trennen, daher auch jede Atomgewichtsbestimmung vor der Hand unmöglich. (*Augsb. allgem. Zeitung.* Nr. 307.)

Kauharz. Berlin erwähnte bei der Versammlung skandinavischer Naturforscher in Stockholm, dass in Noorland in Höhlungen von *Pinus Abies* ein Harz vorkommt, welches von den Bauern gekaut und daher „tuggkåda (Kauharz)" genannt wird. Es enthält ein vom Terpentinöl verschiedenes wohlriechendes ätherisches Oel, Harze, die von dem aus demselben Baume aussickernden gewöhnlichen Harze verschieden sind, und eine neue, durch W. ausziehbare, krystallisirbare Säure. (*Augsb. allg. Zeitg. No.* 307.)

Darstellung der *Flores Benzoës* nach Gauger. Der Verf. bringt 12 Unzen gröblich gestossenes und mit Sand gemengtes Benzoëharz in ein flaches eisernes Gefäss von 2—4 Pfund Inhalt, welches durch heissen Sand erhitzt wird, bedeckt die Oeffnung des Gefässes mit lockerem Fliesspapier, stellt einen Stock hinein, welcher 4—5 horizontale runde Papierscheiben in einiger Entfernung darüber trägt, stülpt dann einen spitzen Hut von doppeltem Papier (innen Fliess- aussen Zuckerpapier) darüber und bindet alles durch einen Faden um den Rand des Gefässes fest. Nach 6—8 Stunden lässt er erkalten, nimmt die Benzoësäure aus dem Hute und von den Papierscheiben weg, erneuert das über die Gefässöffnung gebundene Papier, stellt alles wieder zusammen, und erhitzt nun noch einige Stunden, aber stärker. Es ist zweckmässig, diese Erneuerung des Papiers noch einmal zu wiederholen. — Von dem Producte werden die weissen Krystalle gleich abgesondert, die gefärbten aber zwischen Fliesspapier stark ausgepresst und nochmals wie oben sublimirt. 12 Unzen guter Benzoë liefern so 10—11 Drachmen beste Benzoësäure. Aus den angewendeten Papieren kann man noch einige Benzoësäure gewinnen. (*Gauger's Repert.* 1842. *S.* 219—220.)

Neue Fermentole. Bley hat auf die bekannte Weise aus 22 Pfund frischer *herba Millefolii* 20 Gran *fermentol. Millef.*, aus 45 Pfund blühenden *herba Echii vulgaris* 80 Gran *fermentol. Echii*, aus 46 Pfund blühender *herba Urticae* $^1/_2$ Loth *fermentol. Urticae urentis* dargestellt. Die erhaltenen Oele zeigen das allgemeine Verhalten der Fermentole. Das *fermentol. Millefolii* war

Digitized by Google

weder blau, noch roch es dem *Ol. aeth. Millefolii* ähnlich. (*Arch. d. Pharm. XXX. p.* 167 — 169.)

Benzoësäure in der *Rad. Inulae helenii.* Roettscher fand in einem Topfe, der mit alkoholischem *Extr. inulae* gefüllt gewesen und ziemlich geleert war, eben so an der untern Fläche des Deckels des für dasselbe Extract bestimmten Standgefässes spitzige Krystalle von Benzoësäure. (*Arch. d. Pharm. XXX. p.* 169.)

Analyse eines Blasensteins. Wurzer fand in einem fahlen, blättrigen Steine von unverkennbarem Käsegeruche, der einem siebzehnjährigen Mädchen abgegangen war, 50,2 Harnsäure, 6,0 sauren harns. Kalk mit Natronspuren, 32,2 Blasenschleim, 10,0 Wasser, 0,5 saure, in Aether lösliche thierische Substanz nebst Eisen- und Manganspuren. Den Käsegeruch schreibt W. caprinsaurem Kalke zu. (*Arch. d. Pharm. XXX. S.* 273.)

Verhärtetes *Smegma praeputii*, in Folge einer Phimose angesammelt und äusserlich die bekannten Eigenschaften darbietend, ist von Cl. Marquart und L. Bernard analysirt worden, und enthielt: Cholesterin, Cerebrot (oder diesem sehr ähnliches Fett), ein anderes leicht schmelzbares Fett, Kasein, Eiweiss, ein in Alkohol lösliches, organisch-saures Kalksalz, Chlornatrium, phosphors. und kohlens. Kalk, Magnesia, leimgebende Substanz. (*Arch. d. Pharm. XXX. p.* 274 — 278.)

Gewinnung des Ricinusöls. Nach Siller sät man in Armenien den Ricinus unter die Baumwollsaat. An hoch und kühl gelegenen Orten kommt er nicht vor. Die Samen, deren ganze jährliche Ernte in Armenien etwa 10000 Ctr. preussisch beträgt, werden in kupfernen Pfannen geröstet, dann auf flachen Steinen gerieben, der Brei mit Wasser gekocht und das Oel abgeschöpft. Es beträgt etwa 25 p. c. der Samen und wird zum grössten Theil als Brennöl benutzt. Eine feinere Sorte wird aus den entschälten Samen bereitet. Die Tiflliser Apotheker kaufen die Samen und pressen sie in Schraubenpressen aus. Seit einigen Jahren gewinnt man auf dieselbe Weise auch Ricinusöl in Sarepta, und dieses russische Oel ist so hell gefärbt und rein in Geruch und Geschmack, wie kein armenisches. (*Arch. der Pharm. XXX. S.* 363 — 365.)

Allgemeine pharmaceutische Angelegenheiten.

Nekrolog. Am 3. December starb zu Salzuflen unerwartet an der Gehirnentzündung Hofrath und Ritter Rudolph Brandes, Stifter und Oberdirector des Apothekervereins in Norddeutschland, auch als praktischer Apotheker u. Chemiker und als Schriftsteller gewiss allen unseren Lesern rühmlichst bekannt.

Du Menil's Jubiläum. Hofrath Dr. du Menil zu Wunstorf hat am 8. Septbr. 1842 sein 50jähriges Jubiläum als Apotheker gefeiert. Es ist ihm bei dieser Gelegenheit vom norddeutschen Apothekerverein, dessen Mitdirector er ist, ein silberner Pokal überreicht worden. Die Regierung ernannte ihn zum Oberbergcommissar. Dr. Buchner sen. hat in seinem Repertorium Bd. XXVIII. Heft 2 ein Gratulationsschreiben nebst Biographie des Jubiläums gegeben.

Digitized by Google

Anzeiger.

Die Gebühren für die Zeile oder deren Raum sind 2 Ngr. — Alle angezeigten Bücher sind durch ***Leopold Voss*** in ***Leipzig*** zu beziehen.

Anzeige für Aerzte, Chirurgen etc.

Bei ***Weise & Stoppani*** in Stuttgart ist erschienen und in allen Buchhandlungen zu haben:

Hahn, Dr. W. F., die äusserlichen Heilmittel, ihre Eigenschaften, Wirkungen auf den menschlichen Organismus und Anwendung für praktische Aerzte und Wundärzte. 2te mit einem Anhange vermehrte Auflage. 39½ Bogen. 8. brosch. Preis 1 Rthlr. 22½ Ngr. (1 Rthlr. 18 gGr.) oder 3 fl.

— — Abfassung der Heilformeln, als Anhang für die Besitzer der 1sten Aufl. der äusserl. Heilmittel. 4½ Bog. 8. brosch. Preis 7½ Ngr. (6 gGr.) oder 27 kr.

Die Abfassungen der Heilformeln werden allen Käufern der ersten Auflage von Hahn's Heilmitteln eine sehr willkommene Erscheinung sein.

Anzeige.

In dem **pharmaceutischen Institute zu Jena** beginnen bald nach Ostern 1843 die Vorlesungen und praktischen Uebungen für das Sommersemester. Die Einrichtung dieser seit 14 Jahren ununterbrochen wirksam gewesenen, mit der hiesigen Universität in enger Verbindung stehenden Lehranstalt ist bekannt aus dem sechsten Berichte im Januarstücke des **Archivs der Pharmacie** vom Jahre 1841. Die Anmeldungen zur Theilnahme an dem Institute, welches gegenwärtig 23 Mitglieder zählt, sind möglichst zeitig zu richten an den unterzeichneten Director desselben.

Jena, im December 1842. ***Dr. H. Wackenroder,***
Hofrath u. Professor.

Hannover, Adolphe, tableau micrométrique pour servir à la comparaison et la réduction des diverses mesures, qui sont employées dans la micrométrie microscopique. 1842. fol. 10 Ngr. (8 gGr.)
zu beziehen von ***G. Philipsen*** in ***Copenhagen*** durch ***Hinrichs*** in ***Leipzig.***

Annonce.

Apparate neuester Construction zum Vergolden, Versilbern, Platiniren u. s. w. auf galvanischem Wege mit Anwendung von Zink und Kupfer, und Kochsalz- und Kupfervitriol-Auflösung für 2 ℛ, 4 ℛ, 6 ℛ, auch grössere und kleinere, mit specieller Gebrauchs-Anweisung, ferner besonders zu berechnende Gold-, Silber- und Platin-Auflösung, sowie vergoldete, platinirte und versilberte Abdampfschalen, Kessel, Spatel, Löffel u. s. w., ebenso verbesserte Bunsen'sche Kohlenbatterien verschiedener Grösse liefert.

Die Handlung mit pharmaceutischen, chemischen und physikalischen Apparaten u. s. w. von ***Eduard Gressler*** zu ***Erfurt.***

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Hirschfeld.**

Digitized by Google

Pharmaceutisches

Central Blatt.

11. Jan. 1843. № 2.

Redaction: Dr. A. Weinlig.

INHALT. Weitere Untersuchungen über Moder und Fäulniss des Holzes, von HERMANN. — WACKENRODER, über Jodarsen. — Analyse mehrerer ätherischer Oele, von STENHOUSE. — Ueber das Menyanth (*Menyanthin*), von BRANDES. — Ueber Rhabarber, von FR. CALAU, Apotheker in Kischta, bei der Rhabarberbracke. — Ueber einige Albuminate des Kupferoxyds, von LASSAIGNE.

KL. MITTH. Darstellung der Jodsäure. — Krystall. schwefligs. Kupferoxyd. — Zersetzung der Wasserdämpfe durch Brom. — Darstellung der Essigsäure. — *Potio Riverii.* — Flugbrand. — REITZ's Mittel gegen Scirrhus und Krebs. — *Empl. adhaesivum St. Andreae.* — Benutzung der Flüssigkeit aus Döbereiner'schem Feuerzeuge. — Crotonölpflaster. — Apothekerverein in Norddeutschland. — Buchholz-Gehlen-Trommsdorff'sche Stiftung.

Weitere Untersuchungen über Moder und Fäulniss des Holzes, von HERMANN.

Jene Art der Holzfäulniss unter freiem Zutritte von Luft und Feuchtigkeit, welche man jetzt mit LIEBIG ganz einfach durch Aufnahme von Sauerstoff und Bildung von 1 At. Kohlens. und 2 At. W. auf je 2 aufgenommene Sauerstoffatome zu erklären pflegt, nennt der Verf. Humusfäulniss des Holzes.

Die Veränderungen, welche das Holz bei der Humusfäulniss erleidet, sind aber nicht so einfach, sondern im Gegentheil sehr verwickelt und schwierig zu entwirren. Es ist zwar unläugbar u. leicht zu beweisen, dass bei der Fäulniss des Holzes Kohlensäure u. Wasser aus der Mischung desselben austreten; dabei bleibt aber das Volumen der atmosphärischen Luft nicht unverändert, sondern wird je nach den verschiedenen Stadien, welche das Holz bei der Fäulniss durchläuft, bald vermehrt, bald vermindert. Auch hatte man bisher ganz übersehen: dass bei der Fäulniss des Holzes nicht blos Sauerstoffgas, sondern auch Stickgas aus der Luft absorbirt werde; dass dabei Ammoniak entstehe, und endlich, dass dabei nicht blos Humussäure, sondern auch Humusextract und Nitrolin gebildet werden.

Dass bei der Entstehung der Modersubstanzen Stickstoff aus der Luft aufgenommen werde, hat H. schon früher ausgesprochen. MUL-

Digitized by Google

DER, dem der Stickstoffgehalt vieler dieser Substanzen ebenfalls nicht entgangen ist, glaubt, dass er von Ammoniak herrühre, dass dieselben aus der Luft aufgenommen hätten. Um aber den Umstand zu erklären, dass dieser Ammoniakgehalt der Modersäuren weder durch Alkalien noch durch Säuren entfernt werden könne, stellt MULDER die Hypothese auf, dass die Modersubstanzen eine so grosse Anziehung zum Ammoniak besässen, dass ein gewisser Antheil desselben durch kein Mittel daraus entfernt werden könne.

Zu Begründung seiner Ansicht stellte H. folgende Versuche an.

a) Versuch über die Veränderungen, welche frisches Holz bei seiner Fäulniss in der Mischung der atmosphärischen Luft hervorbringt. Man wählte zu diesem Versuche ein Stück Holz aus, welches man aus einem Stück angefaulten Holzes auf die Weise ausgeschnitten hatte, dass der grösste Theil der Probe noch aus frischem Holze bestand und nur die äusseren Begrenzungen verfault waren.

28 Raumtheile dieses Holzes wurden, angefeuchtet, mit 262 Raumtheilen atmosphärischer Luft über Quecksilber 10 Tage lang bei einer Temperatur von 19° R. in Berührung gelassen. Nach Verlauf dieser Zeit entfernte man das Holz. Die rückständige Luft enthielt viel Kohlensäure; ihr Volumen war jedoch genau so gross als zuvor, nämlich 262 Raumtheile. Wenn man jedoch bedenkt, dass das Holz im befeuchteten Zustande mit dieser Luft in Berührung gestanden hatte, so ist es unläugbar, dass diese Feuchtigkeit eine gewisse Menge von Kohlensäure verschluckt haben musste, die mit dem Holze entfernt worden war. H. schätzt das Volumen dieser Kohlensäure auf 13 Raumtheile. Jene rückständigen 262 Raumtheile Luft zerfielen bei der Analyse in 40 Raumtheile Kohlensäure, 194 Raumth. Stickgas und 28 Raumtheile Sauerstoffgas.

Da nun die ursprünglich angewandten 262 Raumtheile atmosphärischer Luft bestanden aus 207 Raumtheilen Stickgas und 55 Raumtheilen Sauerstoffgas, aber nach 10tägiger Berührung mit 28 Raumtheilen faulendem Holze nur noch übrig blieben 194 Raumth. Stickgas und 28 Raumtheile Sauerstoffgas, so folgt, dass 207 — 194 = 13 Raumth. Stickgas und 55 — 28 = 27 Raumth. Sauerstoffgas von dem faulenden Holze assimilirt und dagegen durch 40 Raumth. plus denjenigen 13 Raumth., die mit der Feuchtigkeit des Holzes entfernt worden waren, mithin durch 53 Raumth. Kohlensäure ersetzt worden waren.

Bei der Fäulniss von frischem Holze werden also

1 Raumtheil Stickgas und
2,0 — Sauerstoffgas

aus der Luft aufgenommen und durch 4 Raumtheile Kohlens. ersetzt.

b) Versuch über die Veränderungen, welche *faules* Holz in der Mischung der atmosphärischen Luft hervorbringt. Wenn man mit atmosphärischer Luft nicht frisches, sondern vollständig verfaultes Holz, welches aber noch Nitrolin enthalten muss, in Berührung bringt, so erhält man folgende Resultate:

Digitized by Google

21 Raumtheile faules Holz wurden mit 186,3 Raumth. atmosphärischer Luft 5 Tage lang bei einer Temperatur von 15½° R. in Berührung gelassen. Nach Verlauf dieser Zeit betrug das Volumen der rückständigen Luft nur noch 182 Raumth. Diese zerfielen in:

143,7	Raumth.	Stickstoffgas,
11,3	—	Sauerstoffgas und
27,0	—	Kohlensäure
182,0	Raumtheile.	

Obige 186,3 Raumtheile atmosphärischer Luft bestanden dagegen aus:

147,2	Stickstoffgas,
39,1	Sauerstoffgas
186,3	Raumtheile.

Es waren mithin von dem faulen Holze assimilirt worden: 147,2 — 143,7 = 3,5 Stickstoff und 39,1 — 11,3 = 27,8 Sauerstoff und ersetzt worden durch 27,0 Kohlensäure.

Dass bei der Fäulniss des Holzes Ammoniak gebildet werde, schliesst H. aus dem Umstande, dass alles faule Holz und viele Arten von Torf, die er zu prüfen Gelegenheit hatte, Ammoniak enthielten. Man kann sich übrigens leicht von dem Ammoniakgehalte dieser Substanzen überzeugen, wenn man dieselben mit etwas Aetzlauge befeuchtet und dann einen in Salzsäure getauchten Glasstab in ihre Nähe bringt. Es entstehen dabei gewöhnlich weisse Nebel von Salmiak. Auch enthalten Quellwässer, welche mit moderhaltigen Erdschichten oder mit Torf in Berührung kamen, gewöhnlich Ammoniak.

Da oben nachgewiesen wurde, dass Holz bei seiner Fäulniss Stickstoffgas aus der atmosphärischen Luft aufnimmt und sich damit zu Nitrolin umbildet, so ist auch die Annahme gerechtfertigt, dass sich jenes Ammoniak bei der weiter fortschreitenden Fäulniss aus dem Nitrolin ganz eben so erzeugt, wie es sich bei der Fäulniss jeder andern stickstoffhaltigen organischen Substanz bildet. Bei der wichtigen Rolle, welche das Ammoniak bei der Vegetation spielt, ist es übrigens dem so weise eingerichteten Haushalte der Natur ganz angemessen, da Ammoniak reichlich entstehen zu lassen, wo es zur Erhaltung und Beförderung des Lebens von Pflanzen, und durch diese auch von Thieren, so nothwendig ist; deshalb verband die Natur gleichzeitig Humusbildung mit Ammoniakerzeugung.

Die Quantität des in dem faulen Holze und im Torfe enthaltenen Ammoniaks ist übrigens sehr verschieden, je nachdem die Humusbildung weiter fortgeschritten ist, oder je nachdem das Ammoniak gegen andere in dem mit den Módersubstanzen in Berührung gekommenen Wasser enthaltenen Basen ausgetauscht worden war. Als Maximum fand H. im faulen Holze 1 pCt. von seinem Gewichte Ammoniak.

Bisher nahm man an, dass faules Holz nur Humussäure enthalte, doch H. hat schon bei Gelegenheit der Untersuchungen über den Moder nachgewiesen, dass sich darin drei verschiedene organische Substanzen vorfinden, nämlich Nitrolin, Holzhumussäure und Humusextract.

Digitized by Google

Seitdem hat H. noch eine andere Art von Nitrolin gefunden, welche viel weniger Stickstoff enthält und welche die häufiger vorkommende Art ist. Dieses Nitrolin bestand aus:

C	57,1	32 =	2422,4	57,01
H	6,0	36 =	249,6	5,87
N	4,0	2 =	177,0	4,16
O	32,9	14 =	1400,0	32,96
	100,0		4249,0	100,00

Frisch verfaultes Holz fand H. zusammengesetzt aus:

Nitrolin	61,0
Holzhumussäure	21,0
Humusextract	17,5
Ammoniak	0,5
	100,0

Faules Holz, in dem die Humusbildung weiter vorgeschritten war, bestand aus:

Nitrolin	18,875
Holzhumussäure	53,625
Humusextract	26,500
Ammoniak	1,000
	100,000

H. schliesst aus diesen Thatsachen, dass bei der Fäulniss des Holzes zwei ganz verschiedene Processe unterschieden werden müssen, nämlich die Nitrolinbildung und die Holzhumusbildung, wobei letztere der ersteren nachfolgt und Holzhumus den Inbegriff aller in Alkalien löslichen Theile des faulen Holzes bezeichnet. — Dass aus 1 Atom Holz = $C_{36} H_{44} O_{22}$ (nach Liebig) unter Absorption von 4 O u. 2 N entstehen können 4 At. Wasser, 4 At. Kohlens. und 1 Atom Nitrolin der oben erwähnten Art, ist ohne Weiteres klar. Aus diesem Nitrolin kann nun, wie die mitgetheilten Analysen faulen Holzes zeigen, sehr verschiedener Holzhumus entstehen. Der Holzhumus der ersten Analyse entspricht unter Zugrundelegung der Atomgewichte 9208,6 für Holzhumussäure und 4221,4 für Humusextract einer Verbindung von 1 At. Holzhumussäure, 2 At. Humusextract und 1 At. Ammoniak; der zweite Holzhumus enthält gleiche Atome aller drei Stoffe. Im ersten Falle würden 5, im zweiten 4 Atome Nitrolin durch Absorption von 58 und resp. 56 O und 3 N diese Resultate liefern können. In dem Versuche fand sich die Absorption des Stickstoffs zu $3\frac{1}{2}$ Vol. auf 27,8 Vol. Sauerstoff, also nahe doppelt so gross, als hier verlangt wird. Wahrscheinlich bildet sich also bei dieser Nitrolinzersetzung viel mehr Ammoniak, etwa 3 Atome, wovon 2 wegdunsten und nur eines beim Holzhumus bleibt. Es würden dann für den ersten Fall aus 5 At. Nitrolin, 52 O und 7 N entstehen 1 At. Holzhumussäure ($C_{70} H_{70} O_{28} N_7$), 2 At. Humusextract ($C_{32} H_{32} O_{14} N_2$), 3 At. Ammoniak, 26 Kohlens. und 14 Wasser; für den zweiten aus 4 Nitrolin, 50 O und 7 N 1 Holzhumuss., 1 Humusextract, 3 Ammoniak, 26 Kohlens. und 12 Wasser.

Digitized by Google

Vergleicht man die aus den Analysen des Tschornasems vom Verf. sich ergebenden Bestandtheile des Ackerhumus mit dem Holzhumus, so findet man, dass sich die Holzhumussäure unter Aufnahme von O und N und Bildung von Wasser in Humusquells. und Torfsatzsäure, letztere aber wieder weiter in Torfquellsäure verwandeln kann. Bei dieser Ackerhumusbildung wirken gewiss die durch Verwitterung der Gebirgserden frei werdenden Basen disponirend mit. So wäre eine ununterbrochene Kette von Holz durch Nitrolin, Holzhumus, Gartenerde, in Ackererde nachgewiesen. Bei Cultivirung der Ackererde ohne Düngung müssen sich allmälig die löslichen Theile, Humusextract und Quellsäuren, vermindern, die Torfsatzsäure dagegen anhäufen.

Der Verf. hat auch noch den Humus des Torfs und der Braunkohlen aus der Umgegend von Moskau untersucht. Er fand in zwei Sorten von Torf:

	1.	2.
Moderkohle, Nitrolin, Pflanzenreste	77,50	80,0
Holzhumussäure	17,00	—
Humusextract,	4,00	—
Torfquellsäure, Anitrokrensäure	Spuren	1,0
Torfsatzsäure, Anitrosatzsäure	—	17,0
Ammoniak	0,25	—
Asche	1,25	2,0

Eine dritte Torfsorte enthielt einen Humus von der Zusammensetzung des Ackerhumus.

Der in Alkalien lösliche Theil der Braunkohle von Moskau ist nur sehr gering und besteht meist aus Torfsatzsäure; der in Alkalien unlösliche Theil einer Braunkohle von glänzendem Bruche bestand nach Abzug von $2\frac{1}{2}$ p. c. Asche aus 62,8 C, 4,9 H und 32,3 O mit Spuren von N. (*Journ. f. pr. Chem. XXVII. S.* 165—177.)

Wackenroder, über Jodarsen.

Wackenroder hat einige Versuche über die gegen Scirrhus empfohlene reine Jodarsenflüssigkeit, ohne Quecksilber, anstellen lassen. Da das *Cobaltum officinale* in der Regel nicht rein ist von fremden Metallen, so wurde zuvörderst eine hinreichende Menge desselben über einer Spiritusflamme sublimirt in einer knieförmig gebogenen Glasröhre. Von dem feinzerriebenen sublimirten Arsen wurde genau 1 Gran nebst 6 Gran reinem Jod in einer Digerirflasche mit etwa 2 Drachmen W. übergossen. Die Menge des Jods übersteigt hier um $\frac{1}{6}$ das stöchiometrische Verhältniss zur Bildung von $As_2 J_6$;

Digitized by Google

dieser Ueberschuss soll aber zur vollständigen Auflösung des Arsens während der etwa 1 Stunde lang fortgesetzten gelinden Digestion dienen. Die von überschüssigem Jod bräunlich gefärbte Auflösung wurde nun in einer kleinen Porzellanschale äusserst gelinde abgedampft, bis ein krystallinisches, hell mennigrothes Salz hinterblieb. Das Abdampfen muss mit grosser Vorsicht geschehen, um nicht neben freiem Jod auch Arsensuperjodür in weissen Dämpfen zu verflüchtigen. So wie der Rückstand fest zu werden beginnt, darf man kaum eine Temperatur über 30° C. anwenden, wozu dann die von W. bereits empfohlene und beschriebene Oellampe sich sehr gut eignet. Man thut am besten, die letzten Reste der Feuchtigkeit und des freien Jods bei mittlerer Temperatur freiwillig verdampfen zu lassen, während man die Schale mit einer Glastafel lose bedeckt. Während des Abdampfens pflegen sich weisse, glänzende Krystallschuppen aus der Flüssigkeit abzusondern, die aber in dem eingetrockneten Salze nicht mehr zu bemerken sind. Sie bilden sich auch, wenn man das nicht völlig eingetrocknete Salz auf einem Filtrum mit wenig Wasser auswäscht. Nach Plisson bestehen sie aus arseniger Säure, Arsenjodür und Wasser.

Das eingetrocknete mennigrothe Salz in 6 Unzen reinem Wasser aufgelöst, bildet eine wasserklare, farblose Flüssigkeit, die in Berührung mit der Luft unverändert bleibt. In Einer Drachme derselben ist $^1/_{48}$ Gran Arsenmetall und $^5/_{48}$ oder fast $^1/_{10}$ Gran Jod enthalten.

Dieser *Liquor superjodureti Arsenici* reagirt stark sauer. Kalkwasser, so wie auch Chlorcalcium mit Ammoniak bringen, der Verdünnung wegen, kaum eine Veränderung darin hervor. Dagegen bewirkt Chlorcalcium nebst Kalkwasser einen starken Niederschlag von arsenigsaurem Kalk. Kupfervitriol nebst etwas Kali zeigt das Arsen nicht deutlich an. Schwefelwasserstoffgas erzeugt sogleich eine starke Fällung von Arsensupersulfür ($As_2 J_3$); hingegen pflegt Schwefelwasserstoffwasser erst eine Färbung und Fällung in der Flüssigkeit zu erregen, wenn man einige Tropfen Salzsäure hinzufügt. Essigsaures Bleioxyd bildet einen copiösen eigelben Niederschlag von Jodblei, und salpetersaures Silberoxyd einen reichlichen gelblichweissen von Jodsilber. Weder pulveriges, noch gekochtes Amylum wird von der Flüssigkeit gebläuet, auch dann nicht, wenn man Schwefelsäure, aber wohl, wenn man concentrirte Salpetersäure hinzufügt. Schon die Farblosigkeit der Lösung zeigt die Abwesenheit des freien Jods, und da sich die Flüssigkeit an der Luft nicht färbt, so darf man annehmen, dass sie das Jodarsen in unverändertem Zustande enthalte. Eine Absorption von Sauerstoff aus der Atmosphäre findet deshalb nicht Statt, weil, wenn man den an der Luft gestandenen Liquor mit überschüssigem salpetersauren Silberoxyd versetzt, und den Niederschlag von Jodsilber durch ein Filtrum getrennt hat, die stark saure Flüssigkeit auf Zusatz von Ammoniak nur einen rein eigelben Niederschlag von arsenigsaurem Silberoxyd giebt. (*Arch. der Ph. XXXII. S.* 80—84.)

Digitized by Google

Analyse mehrerer ätherischer Oele, von Stenhouse *.

Lorbeerterpentinöl (*Laurel turpentine*) nennt der Verf. ein vor mehreren Jahren von Démerara unter dem Namen Lorbeeröl in den Handel gebrachtes Oel, welches Cautchouc gut auflöst und wahrscheinlich einer *Pinus*art seinen Ursprung verdankt. Es ist durchsichtig, gelblich, riecht etwas angenehmer als Terpentinöl, hat ein spec. Gew. = 0,864 bei 13°,3 C. Es enthält eine Spur einer Silbersalze reducirenden Säure. Bei Destillation mit W. geht es farblos über, und hinterlässt etwas Harz. Das destillirte und durch Chlorcalcium entwässerte Oel fängt bei 149—150° C an zu sieden, der Siedepunkt stieg aber bald auf 163° C. Die erste Portion that man bei Seite, die zweite enthielt 88,5 C, 11,5 H, die dritte 88,3 C, 11,6 H. Das Oel ist also = C_5 H_8, besteht aber aus zwei oder mehreren isomerischen Oelen.

Ysopöl. Das durch Destillation des Ysops mit W. erhaltene Oel hat den Geruch der Pflanze, ist farblos, wird aber an der Luft gelblich und harzig, ist leichter als W., neutral, fängt bei 142° C an zu sieden, der Siedepunkt steigt aber bis 163°, wo es sich färbt. Die bei 142°, 149°, und 163° übergegangenen Oele enthielten:

C	84,18	81,29	80,31
H	11,05	10,95	10,45
O	4,82	7,76	9,24

so dass also, wie gewöhnlich, die sauerstoffreichsten Antheile zuletzt übergingen. Durch Behandlung mit schmelzendem Kali wurde zwar die Menge des sauerstoffhaltigen Oeles verringert, aber es gelang nicht, einen reinen Kohlenwasserstoff zu isoliren.

Asafoetidaöl. 1 ℔ Asafoetida giebt bei Destillation mit W. etwa ½ Unze ätherisches Oel, von gelblicher Farbe, mildem, später scharfem Geschmack, einem spec. Gew. = 0,942, welches an der Luft harzig wird. Bei Rectification des Oeles über Chlorcalcium im Oelbade stieg der Siedepunkt von 163° C. auf 188°. Man fing das Oel in 3 Portionen auf und analysirte diese. Der Schwefelgehalt wurde bestimmt, indem man die Dämpfe über ein glühendes Gemenge von Salpeter und kohlens. Baryt leitete. Die analytischen Resultate sind folgende:

	Bei 163° C.		172° C.		188° C.	
C	66,16	65,78	62,54	62,60	58,42	58,03
H	9,83	9,64	9,45	9,05	9,12	9,09
S	22,98	22,54	20,12	19,99	16,88	15,74
O	1,03	2,04	7,89	8,36	15,58	17,14

* Der Verf. hat auch den durch mehrmalige Behandlung mit Alkohol und öfteres Umkrystallisiren aus Aether von dem anhängenden fremden Oele gereinigten, bei 49° C. schmelzenden Wallrath analysirt und im Mittel 79,7 C, 13,2 H, 7,1 O gefunden, was mit Smith sehr nahe übereinstimmt. Fettsäure enthielten die trockenen Destillationsproducte auch nicht.

Digitized by Google

Also auch ein Gemenge mehrerer Oele, die wahrscheinlich z. Theil blos aus C, H und S bestehen. Kali war nicht im Stande, den ganzen Schwefelgehalt zu entfernen. Das Oel fällt Silber-, Blei- und Quecksilberoxydulsalze schwarz, erwärmt sich mit Quecksilberoxyd und verwandelt dieses in eine grünlichgelbe Masse. Mit Sublimat giebt es einen weissen, in W., Alkohol u. Aether unlöslichen, in Salpetersäure löslichen, bei Behandlung mit Kali Quecksilberoxydul gebenden Niederschlag. Das Oel löst Jod ruhig auf, wird von concentrirter Schwefels. geröthet und verkohlt, von Salpeters. unter Entwicklung von Stickstoffoxyd heftig verharzt, in der Flüssigkeit ist Schwefelsäure enthalten. Mit Ammoniak verbindet sich das Oel nicht, auch wässrige sowohl als alkoholische Kalilauge wirken nur wenig ein. (*Lond. and Edinb. phil. Magaz.* 1842. *April* 271—278.)

Ueber das Menyanth (*Menyanthin*), von Brandes.

Die der Darstellung des Manyanthins sich entgegenstellenden Haupthindernisse sind die Anwesenheit von Farbstoff, Zucker und von in Weingeist löslichen organischen Salzen; zugleich scheint sich das M. durch anhaltende Erhitzung leicht zu verändern. Folgende Methode führt zum Ziele. Man bereite sich mit Alkohol von 70—75 p. c. durch Deplacement, Maceration oder aus dem Safte einen weingeistigen Auszug des Krautes, destillire den Alkohol ab, filtrire den wässrigen Rückstand, lasse ihn mit etwas Hefe zu Entfernung des Zuckers gähren und setze nach Beendigung der Gährung per *U.* Kraut 2 Unzen in W. angerührtes Bleioxydhydrat zu. Unter öfterem Umrühren wird letzteres gelb und die Flüssigkeit erscheint nur noch schwach gelb, grünlich schillernd. Man filtrirt nun, entfernt den Bleiüberschuss, filtrirt abermals, und dampft bei mässiger Wärme (bei 60° tritt schon Braunfärbung ein) zur Extractdicke ab. Das Extract übergiesst man mit Alkohol von 95 p. c., lässt es einige Tage damit stehen, scheidet dann die bräunlichgelbe Lösung ab, schüttelt sie mit Thierkohle, filtrirt und entfernt endlich den Alkohol durch Abdampfen über Schwefelsäure, da durch Destillation eine Bräunung entsteht. Die erhaltene weingelbe syrupdicke Masse löst sich zwar in wenig W. klar auf, durch mehr W. entsteht aber eine weissliche Abscheidung, die sich zu ölig-harzigen Tröpfchen vereinigt. Man scheidet auch diese ab und verdampft dann im Vacuo. Jetzt erhält man eine gelblichweisse, theils krystallinisch-körnige, theils amorphe Masse.

Dieses Menyanthin schmeckt rein bitter, bräunt sich durch Erwärmung sehr schnell unter Sauerstoffabsorption, zersetzt sich in der Hitze wie alle Bitterstoffe mit Hinterlassung von etwas Kalk, löst sich leicht in Alkohol, alkoholhaltigem Aether und Wasser, nicht in reinem Aether. Die wässrige Lösung erleidet von fixen Alkalien eine Trübung wegen der Kalksalze, wird von Ammoniak, Chlorbaryum, essigsaurem Blei nicht verändert, von Zinnchlorür und Gallustinctur

Digitized by Google

schwach getrübt, von Platinchlorid unbedeutend gelblich, von salpetersaurem Silber schwach weiss, von Quecksilbersalzen und schwefels. Kupferoxyd weiss, von schwefels. Eisenoxydul gelblichweiss gefällt. Letzterer Niederschlag verhält sich wie schwefels. Kalk. Das Menyanth verbindet sich also mit Metalloxyden nicht.

Das *Extractum Trifolii* würde also am besten durch Bereitung eines alkoholischen Extracts durch Deplacement und nochmalige Extrahirung dieses ersten Products mit starkem Alkohol darzustellen sein. Ein Menyanthin für den Gebrauch würde man durch Behandlung des spirituösen Auszugs mit Bleioxydhydrat, Entfernen des Bleis aus der Flüssigkeit, Filtriren, Abdampfen, Ausziehen des Rückstandes mit Alkohol und Abdampfen bei mässiger Wärme erhalten.

Den Zucker des Fieberklees erhält man, wenn man den Bleiniederschlag durch Schwefelsäure und Schwefelwasserstoff zersetzt, die Flüssigkeit filtrirt, zur Syrupsdicke einengt, den Rückstand mit Alkohol von 90 p. c. auskocht, das Ungelöste mit Wasser behandelt, die wässrige Lösung nach Abstumpfung ihrer sauren Reaction durch etwas Ammoniak verdunstet, die gefärbten Krystalle wieder in Wasser löst, mit Thierkohle behandelt und abermals krystallisirt. Man erhält jetzt rein weisse, rhomboëdrische Zuckerkrystalle, welche sich wie Rohrzucker verhalten und nur Spuren von Kalk, Schwefels. und Salzs. enthalten. (*Arch. der Pharm. XXX. p.* 153—159.)

Ueber Rhabarber, von Fr. Calau, Apotheker in Kiächta bei der Rhabarberbracke.

Der allgemeine Gebrauch der bucharischen* Rhabarber, sowohl in Europa als auch in den übrigen Welttheilen, hatte seit jeher die Aufmerksamkeit der Gelehrten auf diess Arzneimittel gezogen und schon viele haben sich bemüht, genauere Kenntnisse von der Herstammung desselben, seinem Eintausch in Kiächta und seiner Anwendung in den, unter chinesischer Botmässigkeit stehenden, Gebieten zu verschaffen. Alles, was bisher über die Rhabarberpflanze hinsichtlich ihrer Abstammung bekannt gemacht wurde, ist mangelhaft und zum Theil falsch; alle Aufopferungen, einer ächten Pflanze oder wenigstens ihrer Samen habhaft zu werden, waren vergebens. Auch dem Verf. ist es noch nicht gelungen, ein getrocknetes Exemplar der ächt-

* Die schon seit lange gebräuchliche Benennung „bucharische Rhabarber" könnte leicht Veranlassung dazu geben, den Ursprung dieser Wurzel in der Bucharei zu suchen; dieselbe rührt aber daher, dass seit mehr als einem Jahrhunderte einige bucharische Familien die Lieferanten der Rhabarber an die russische Krone sind. Besser ist der Name chinesisch-russische Rhabarber. Auch ist man im Handel daran gewöhnt, unter dem Namen „bucharische Rhabarber" eine Sorte zu verstehen, die keiner gesetzlichen Bracke unterlag und daher viele faule Stücke enthält.

Digitized by Google

ten Rhabarberpflanze oder deren Samen zu erhalten. Ein strenges Verbot der chinesischen Regierung, welche befürchtet, dass die Rhabarber zu uns verpflanzt werden könnte, und der Handel damit alsdann vielleicht gänzlich aufhören würde, ist ein Umstand, der alle Bemühungen, die Sache zu ergründen, bisher scheitern machte. Diess hat den Verf. indess nicht abgeschreckt, seine gegenwärtige Stellung dazu zu benutzen, um von den Bucharen, welche sich mit dem Transporte und der Ablieferung der Rhabarber am hiesigen Orte befassen, Nachrichten über das Herkommen und die Behandlungsweise dieser Wurzel einzuziehen, nach den Ursachen der Fäulniss derselben beim Trocknen an den Orten der Einsammlung zu forschen, durch eigne Beobachtungen an der schon getrockneten Rhabarber zu ergründen und darnach einige Verbesserungen in der Art der Bracke dieses Arzneimittels zu veranlassen.

Die von den Bucharen nach Sibirien gebrachte Rhabarber wächst wild in der chinesischen Tartarei, vorzüglich in der Provinz Gansun, auf Bergen, Steppen und Wiesen, und wird im Sommer, grösstentheils von sechsjährigen Gewächsen, eingesammelt*. Sobald die Wurzel ausgegraben ist, wird sie an Ort und Stelle durch Abspülen mit Wasser von den anhängenden erdigen Theilen befreit, geschält, in der Mitte durchbohrt und, auf Fäden gereiht, in der Sonnenhitze getrocknet. Im Herbste wird alle in der Provinz gesammelte trockene Rhabarber nach der Stadt Sinin (dem Wohnorte der Lieferanten) gebracht, in Säcke, die aus Pferdehaaren geweht sind, etwa zu 200 *ℳ.* verpackt, auf Kameele geladen und über Mongolien nach Kiächta, Canton, Macao und zum Theil auch nach Pe-king gebracht. Alle bucharische Rhabarber, die nach Kiächta kommt, unterliegt daselbst, den Verordnungen der russischen Regierung gemäss, einer Prüfung, wozu der Kaiserl. russische Medicinalrath eine besondere Instruction gegeben hat. Die Bracke findet Statt: für die von russischen Kaufleuten eingetauschte Rhabarber im Kiächtaschen Zollamte, für die von der Krone eingetauschte in einem besonders dazu eingerichteten Hause an der chinesischen Grenze.

Bei dieser Bracke ist hauptsächlich Folgendes zu beachten:
a) das Auslesen von Stücken, die von abgestorbenen Gewächsen her-

---

* Die Berge in der Tartarei sind meist trocken und unfruchtbar. Die auf denselben wachsende Rhabarberpflanze gedeiht nur kümmerlich und die daselbst eingesammelte Wurzel ist daher von der auf niedrigem Boden gegrabenen in mancher Hinsicht verschieden: sie hat zwar dieselbe innere Structur, ist aber bedeutend kleiner, hat im Innern dunklere Adern und unregelmässige, der Länge nach laufende Höhlungen, die wahrscheinlich von der spärlichen Nahrung und der rauheren Temperatur herrühren, soll dessen ungeachtet von den Bucharen der auf niedrigem Boden wachsenden, in Hinsicht der Wirksamkeit, vorgezogen werden. Unter der Aufsicht der Aerzte hat der Verf. vergleichende Versuche angestellt, jedoch keinen Unterschied in der Wirkung dieser verschiedenen Sorten wahrnehmen können.

Digitized by Google

stammen und daher porös, grau von Farbe sind und, ausser Faserstoff und kleesaurem Kalk, nur wenig von den übrigen Bestandtheilen der Rhabarber besitzen.

b) Das Auslesen von Stücken, die klein, d. h. von jungen Pflanzen, eingesammelt und daher blass von Farbe und kraftlos sind.

c) Das Auslesen von Wurzeln anderer Gewächse, die zufällig oder absichtlich der Rhabarber beigemengt sein sollten.

d) Das Beschneiden der Rhabarber. Diess findet Statt: erstens, um die an einigen Stücken noch zurückgebliebene Rinde und den Wurzelhals zu entfernen*, und zweitens, um die Wurzel von den, durch den Schweiss der Kameele während des Transports verunreinigten Stellen auf der Oberfläche derselben zu säubern.

e) Das Durchbohren aller Stücke ohne Ausnahme und die Untersuchung der innern Beschaffenheit derselben. Diese Untersuchung ist unumgänglich nöthig, da viele Stücke, in Folge des schnellen Trocknens an der Sonne, von aussen Farbe, Geruch und Geschmack einer guten Wurzel haben, inwendig jedoch verdorben sind**. Diess Verderben im Innern der Wurzel ist hauptsächlich in eiförmigen, walzenförmigen und kugelrunden Stücken anzutreffen, die flachen oder halbrunden dagegen sind nur selten faul. Die Fäulniss äussert sich in Form schwarzer Kügelchen von der Grösse eines Stecknadelkopfes, die sich später nach der Grösse der Stücke und der davon abhängenden Quantität von Feuchtigkeit in denselben vergrössern, vermehren, und zuletzt zu einer einfarbigen, dunkelbraungrünen Masse ineinanderfliessen. Diese Masse hat in den walzenförmigen, kugelrunden und hufähnlichen Stücken die Form eines Eies, in den flachen hingegen bildet die Fäulniss der Länge und Breite nach gleichlaufende Schichten, wovon man in verschiedenen Stücken, je nach der Dicke derselben, eine, zwei bis drei antrifft. Da in den runden, walzenförmigen und hufähnlichen Stücken die Fäulniss sich nicht immer in der Mitte, sondern oft an der Seite oder an einem der Enden befindet, folglich das Durchbohren derselben zu keinem richtigen Resultate führen würde, so ist vorgeschrieben, solche Stücke in zwei Theile zu zerschlagen, um sich durch

---

* Anfänglich wurde die Rhabarber von den Bucharen ungeschält geliefert, später aber sahen diese selbst ein, dass ihnen der weite Transport der Wurzel billiger zu stehen kommen müsste, wenn sie dieselbe schon gereinigt verladen würden; sie fingen daher an, dieselbe an Ort und Stelle zu schälen und des bequemeren Trocknens wegen die grösseren Wurzeln in zwei, drei bis vier Theile zu zerschneiden. Das Schälen der Wurzeln an Ort und Stelle wird jedoch nur unvollkommen bewerkstelligt, daher das Nachschälen in Kiächta unumgänglich nöthig ist.

** Das Verderben der Rhabarberwurzel möchte wohl nicht blos eine Folge des schnellen Trocknens derselben sein, vielmehr liesse sich annehmen, dass die faulen Wurzeln schon im Leben verdorben, d. h. kernfaul waren.

Digitized by Google

die Untersuchung beider Hälften von der Güte der Wurzel zu überzeugen.

f) Das Nachtrocknen von Wurzeln, die etwa noch feucht sein sollten. Da die von der Krone in Kiächta eingetauschte Rhabarber nach dem europäischen Russland nicht unter einer Quantität von 1000 Pud oder 40,000 *ℓ.* versandt werden darf, so werden die für gut befundenen Wurzeln nach Beendigung der Bracke in Säcke gepackt und in Räumen, zu denen die atmosphärische Luft freien Zutritt hat, so lange aufbewahrt, bis sich ein solches Quantum angesammelt hat; alsdann wird die Rhabarber in Kisten, welche 4 bis 5 Pud aufnehmen können, verpackt. Die Kisten werden mit Leinwand überzogen, von aussen verharzt, darauf in Thierhäute genäht und, nachdem die Jahreszahl der Annahme der Wurzel darauf bemerkt worden ist, nach Moskwa transportirt. Der Hauptgrund des Aufbewahrens der Rhabarber unter Luftzutritt ist die grosse Neigung derselben, Feuchtigkeit anzuziehen, welche die Bracke und das Verpacken dieser Wurzel sehr erschwert. Es ist erwiesen, dass die staubig trockene Rhabarber drei Tage vor dem Regenwetter feucht und weich wird, beim Eintreten trockenen Wetters aber von selbst wieder in den trockenen Zustand übergeht; ebenfalls ist erwiesen, dass die Rhabarber nur unter Zutritt der Luft Jahre lang unverändert bleibt, dahingegen dieselbe, wenn sie hermetisch verpackt ist, mit der Zeit ihre Farbe verändert und ihren eigenthümlichen Geruch verliert. Das Verpacken der Wurzeln in Kisten und das Verharzen derselben ist demnach nur eine Vorsichtsmaassregel, die von Seiten der russischen Regierung getroffen wird, damit die Rhabarber, welche im Winter aus Kiächta nach Moskwa abgefertigt wird und daselbst gewöhnlich erst im nächsten Frühjahre ankommt, nicht unterwegs durch Regengüsse und bei dem Transportiren über Flüsse, die im Frühjahre aus ihren Ufern treten, nass werde. Der Eintausch der Rhabarber von Seiten der russischen Regierung geschieht zu Folge eines Contracts, den diese mit den Bucharen in Kiächta gewöhnlich auf zehn Jahre abschliesst und welcher von der chinesischen Regierung bestätigt sein muss. Laut dieses Contracts sind die Bucharen verpflichtet, der russischen Krone jährlich eine bestimmte, gleiche Quantität Rhabarber für eine festgesetzte Quantität Waare von bestimmter Qualität zu liefern, alle Rhabarber, die für schlecht oder falsch befunden wird, unentgeltlich abzutreten und das Verbrennen derselben von Seiten der russischen Regierung zu dulden.

Die bucharische Rhabarber wird von den Mongolen, Mandschuren und vorzüglich von den Bucharen als Universalheilmittel gebraucht. Die Art der innerlichen Anwendung derselben gleicht der unsrigen, und in dieser Hinsicht ist blos zu bemerken, dass sie von den angeführten Nationen nur in sehr kleinen Gaben und stets mit mineralischen Körpern gemengt, gegeben wird. Aeusserlich wird die Rhabarber gegen Zahnschmerzen, von Caries herrührend, und gegen Wunden und Geschwüre aller Art, sowohl bei Menschen, als auch häufig

Digitized by Google

in der Thierarzneikunde, als kühlendes, trocknendes und zusammenziehendes Mittel angewandt. In China wird eine andere Sorte Rhabarber der bucharischen vorgezogen; es ist diess die in der chinesischen Provinz Si-tschu-an wildwachsende und gepflanzte Rhabarber, die den Beinamen der Provinz trägt, nur in cirunden und walzenförmigen Stücken von 2—3 Zoll Länge und 1—1½ Zoll Dicke vorkommt, blasser von Farbe und schwächer von Geruch ist. Die Chinesen schreiben der bucharischen Rhabarber eine in den meisten Fällen schädliche, drastische Eigenschaft zu, daher sie die si-tschu-anische derselben vorziehen und die bucharische nur in seltenen Fällen und in sehr kleinen Gaben reichen. (*Gauger's Repertor.* 1842. *S.* 452—457.)

Ueber einige Albuminate des Kupferoxyds, von Lassaigne.

Albuminat von Kupferoxyd und Kali. Diese Verbindung bildet sich, wenn man Kupferoxydhydrat mit einer wässrigen Eiweisslösung anrührt und schwache Kalilauge zugiesst. Es entsteht eine violette Auflösung. Durch Abdampfen und Trocknen im Vacuo erhält man violette Blätter, welche an der Luft feucht und weich werden, in Wasser aufquellen und sich allmälig ganz auflösen. Die Lösung hat keinen Geschmack. Die Verbindung verändert sich oder coagulirt nicht bei 100°, nur durch längeres Kochen setzt die Lösung Kupferoxydulhydrat ab. Durch alle Mineralsäuren und viele Pflanzensäuren wird die Verbindung entfärbt und das Eiweiss in Flocken abgeschieden. Schwefelwasserstoff bewirkt Bildung von Schwefelkupfer, welches aber mit brauner Farbe im Eiweiss und Schwefelkalium gelöst bleibt. Fügt man nach Abscheidung des Eiweiss durch eine Säure Alkalin zu, so löst sich das Eiweiss wieder auf. Eine Analyse der Verbindung ergab 89,4 Eiweiss, 7,56 Kali, 3,04 Kupferoxyd.

Andere Doppelalbuminate. Nimmt man statt Kali Kalk- oder Barytwasser, so entstehen ganz ähnliche Verbindungen, die Kalk und Baryt statt des Kali enthalten, und nur etwas andere Färbung haben.

Magnesia giebt nur eine unlösliche, hell lilafarbige Verbindung.

Neutrales und saures kohlensaures Kali und Natron machen das einfache Kupferoxydalbuminat auflöslich, nicht so schwefelsaures und borsaures Kali oder Natron.

Durch Maceration in Salpeterlösung auflöslich gemachtes Fibrin verhält sich unter obigen Umständen ganz wie Eiweissauflösung. Aber auch Leim löst unter dem Einflusse von Kali das Kupferoxydhydrat zu einer dunkelblauen, der oben beschriebenen sehr ähnlichen Verbindung auf. (*Cömptes rendus* 1842. *pr. sem. p.* 529.)

Digitized by Google

Kleinere Mittheilungen.

Darstellung der Jodsäure. Bourson empfiehlt 1 Th. Jod mit 4 Th. concentrirtester Salpeters. ($=N_2O_5$, H_2O) unter gelinder Erwärmung zu behandeln, wobei der Jodverlust sehr gering ist. Die Säure bildet sich in kleinen weissen Körnern; raucht man diese mit der überschüssigen Salpetersäure zur Trockne ab u. lässt sie dann bei 15° C. an der Luft stehen, so zerfliesst die Masse; bringt man sie dann an einen wärmeren und trockenen Ort, so bilden sich schöne weisse rhombische Krystalle von wasserfreier Jodsäure. (*Comptes rendus. XIII. p.* 1111.)

Kryst. schwefligs. Kupferoxyd erhält man nach Bourson sehr schön, wenn man sich durch Sättigung von Kalilauge mit schwefliger S. doppelschwefligs. Kali darstellt und dieses kalt mit schwefels. Kupferoxydlösung vermischt. Der geringe Niederschlag wird abfiltrirt und die Lösung erhitzt, wobei das saure Salz unter reichlicher Entwicklung von schwefliger S. in das neutrale übergeht, welches sich in schönen dunkelrothen Krystallen absetzt. (*Comptes rendus XIII. p.* 1111.)

Zersetzung der Wasserdämpfe durch Brom konnte Balard bekanntlich nicht herbeiführen. Bourson erhielt, indem er beide Gase gemengt (das Brom in Ueberschuss) durch weissglühende Porzellanröhren leitete, reines Sauerstoffgas. War der Wasserdampf in Ueberschuss, so bildete sich, selbst in den reinsten Porzellanröhren, ein farbloses, nach Knoblauch riechendes, in Wasser und Kali unlösliches, wie das Cyan mit rother Flamme brennendes Gas, welches noch nicht näher untersucht wurde. (*Comptes rendus XIII. p.* 1111.)

Darstellung der Essigsäure. v. Helm in Jekaterinburg fällt aus einer Bleizuckerlösung durch kohlens. Kali das Blei, benutzt das abfiltrirte kohlens. Blei zu Darstellung des Bleiextracts mittels heissen Essigs, und destillirt die essigs. Kalilösung nach gehöriger Concentration mit Schwefelsäure aus einer Tubulatretorte. Eben so verfährt er bei Bereitung des Essigäthers. (*Gauger's Repert.* 1842. *S.* 215.)

Potio Riverii: Gauger berichtet uns, dass man in russischen Apotheken unter diesem Namen nicht jene Form der gesonderten Darreichung von *Kali bicarb.* und Citronensaft versteht, deren Zweck die Kohlensäureentwicklung ist, sondern, wie die *Pharm. Slesv.* und *Hannov.*, eine Saturation, die zwar, wenn sie vorsichtig und kalt bereitet ist, noch viel freie Kohlens. zurückhält, aber offenbar ganz etwas anderes ist, als die ursprüngliche *Potio Riverii*, die nur eine Anwendungsform der Kohlens. sein sollte. — Er bemerkt bei dieser Gelegenheit, dass man sich an Orten, wo zu gewissen Jahreszeiten Citronen schwer zu bekommen sind, und der vorräthige Citronensaft etwa nicht ausreicht oder verdorben ist, statt des Citronensaftes recht gut des Saftes der Moosbeere (von *Vaccin. Oxycoccos.*) bedienen könne. 4 Unzen dieses Saftes, der bekanntlich vorzugsweise Citronens. enthält, sättigen 1 Unze einfachkohlens. Kali. (*Gauger's Repert.* 1842. *S.* 462—464.)

Flugbrand. Nach der Untersuchung von Lucas besteht der sogenannte Flugbrand des Getreides grösstentheils aus Humins. und Humin, welche wohl durch Zersetzung von Gummi und Zucker entstanden sein mögen. (*Ann. der Pharm. XXXVII. S.* 90.)

Digitized by Google

Reitz's Mittel gegen Scirrhus und Krebs. Das in alle Formeln der zu Reitz's Curmethode erforderlichen Mittel eingehende *Acid. compositt. Reitzii* erhält man so, dass man 4 ℥ *Acid. nitric.*, 2 ℥ *Acid. muriatic.*, 2 ℥ Aether und 1½ ℥ Borax mischt, in einer nicht ganz dicht verschlossenen Flasche von 1—1½ *Pfd. Inhalt einige* Stunden stehen lässt, bis sich keine Gasblasen mehr *entwickeln*, und *dann die* grünlich gewordene Flüssigkeit in kleinen zur *Hälfte* gefüllten und *gut* verschlossenen Flaschen aufbewahrt. *Die* Flüssigkeit enthält offenbar Salpeters., *salpetrige* S., Chlornatrium und Boraxsäure; letztere scheidet sich leicht in kleinen Schüppchen aus. Mit der Zeit entfärbt sich die Flüssigkeit und wird wasserhell, besonders bei schlechter Aufbewahrung. Reitz's Mittel sind nun drei, eine Einreibung bestehend aus ℥j *Acid. compos. Reitzii* u. *Ol. Hyosc., Ol. Olivar. ana* ℥j; Tropfen, bestehend aus ½ ℥ *Acid. comp.* und ℥j *Liq. anod. min. Hofm.*; endlich eine Einspritzung, bestehend aus ℥β *Acid. compos.*, 1 Pfd. *Aq. destill.* und ℥β *Tinct. Op.* Letztere wurde nur bei *Scirrhus uteri* wöchentlich zweimal eingespritzt. Sonst wurde die Einreibung in die oberen und unteren Extremitäten aller 8—14 Tage einmal Abends eingerieben, auch die Geschwülste und Geschwüre selbst damit bepinselt, nach vorheriger Reinigung mit lauem Wasser, dabei letztere trocken verbunden. Dazu wurden die Tropfen innerlich täglich ein Mal zu 10 Tr. in Zuckerwasser gegeben. Dabei einfache Diät, Zimmertemperatur von 16° R., alle 2—3 Wochen ein Dampfbad. Bei intercurrirender entzündlicher Reizung der entarteten Stellen Blutegel und Aussetzen der Einreibung. (*Gauger's Rep.* 1842. *S.* 217.)

Emplastrum adhaesivum St. Andreae. Boldt in Moskwa bereitet unter diesem Namen folgendes Heftpflaster: ℞ *Colophon. part. VIII, Elemi p.* II, *Ol. laur., Tereb. laric. ana p. I. m. f. l. a. Emplastr.* Das Pflaster wird mit der Streichmaschine auf feine Leinwand gestrichen. (*Gauger's Rep.* 1842. *S.* 216.)

Benutzung der Flüssigkeit aus Döbereiner'schen Feuerzeugen. v. Helm erhitzt die rohe schwefels. Zinklösung mit einem Stücke reinen Zinks im Sandbade bis zu völliger Sättigung und Entfernung fremder Metalle, fällt dann die filtrirte Lösung durch Ammoniak, trocknet das gefällte Zinkoxyd rasch und gewinnt aus den Mutterlaugen durch Destillation mit Aetzkalk das Ammoniak wieder. (*Gauger's Repert.* 1842. *S.* 216.)

Crotonölpflaster. Chomel wendet im Hôtel-dieu ein Pflaster als rothmachendes Mittel an, welches dadurch bereitet ist, dass man 4 ℥ *Empl. diachylon* bei gelinder Wärme schmilzt, mit 1 Unze Crotonöl vermischt und das Gemisch in dünnen Lagen auf Kattun streicht. (*Lancet.* 1842—43. *Vol. I. p.* 142.)

Allgemeine pharmaceutische Angelegenheiten.

Apothekerverein in Norddeutschland. Nach dem im Novemberhefte des Archivs mitgetheilten Rechnungsabschlusse für 1841 zählte der Verein Ende 1841 969 Mitglieder, und zwar folgendermaassen vertheilt: In den vom Directorium unmittelbar abhängigen 18 Kreisen (Minden, Herford, Paderborn, Berlin, Burg, Eilenburg, Lissa, Mansfeld, Stendal, Naumburg, Hannover, Eimbeck, Lüneburg, Stade, Osnabrück, Ostfriesland, Lippe und

Digitized by Google

Münster) 285. In den zwei Kreisen des Vicedirectoriums Erfurt (Erfurt und Sondershausen) 34; in den 6 Kreisen des Vicedirectoriums der Marken (Angermünde, Königsberg in der Neumark, Arnswalde, Pritzwalk, Ruppin, Sonnenburg) 90; in den fünf Kreisen des Vicedirectoriums Cöln (Cöln u. Aachen, Gummersbach, Bonn und Trier) 78; in den drei Kreisen des Vicedirectoriums Niederrhein (Essen, Schwelm, Crefeld) 41; in den 3 Kreisen des Vicedirectoriums Arnsberg (Medebach, Siegen, Arnsberg) 48; in den zwei Kreisen des Vicedirectoriums Bromberg (Bromberg und Conitz) 41; in den drei Kreisen des Vicedirectoriums Kurhessen (Cassel, Treyse, Eschwege) 28; in den zwei Kreisen des Vicedirectoriums Mecklenburg (Stavenhagen und Güstrow) 25; im Vicedirectorium Oldenburg 23; in den zwei Kreisen des Vicedirectoriums Braunschweig (Braunschweig und Blankenburg) 31; in den drei Kreisen des Vicedirectoriums Bernburg (Bernburg, Luckau, Dessau) 53; in den zwei Kreisen des Vicedirectoriums Gotha (Gotha, Meiningen) 40; in den vier Kreisen des Vicedirectoriums Weimar (Jena, Weimar, Altenburg, Saalfeld) 54, und endlich in den sechs Kreisen des Vicedirectoriums im Königreiche Sachsen (Dresden-Neustadt, Dresden-Altstadt, Leipzig, Lausitz, Erzgebirg-Leipzig und Voigtland) 97. Man sieht aus dieser Uebersicht, dass der Verein bereits umfasst: ganz Hannover, Oldenburg, Braunschweig, Königr. Sachsen (mit Ausschluss eines Theiles der erzgebirgischen Apotheker, die ihren besonderen Verein haben), die herzogl. sächsischen, schwarzburgischen, anhaltischen, lippeschen Länder, Kurhessen, Grossherzogthum Mecklenburg, endlich das preussische Reich mit Ausschluss von Schlesien, Ost- u. Westpreussen und Pommern. Er verdient also gegenwärtig den Namen des norddeutschen Vereins mit allem Rechte. — Die Einnahme des Vereins betrug im Jahre 1841 5978 Rthlr. 22 gGr., die Ausgabe 6422 Rthlr. 20 gGr., das Capitalvermögen 4414 Rthr. 20 gGr.

Buchholz-Gehlen-Trommsdorffsche Stiftung. Diese hat im Jahre 1841 734 Rthlr. Pensionen (à 15—30 Rthlr.) an 31 verschiedene hülfsbedürftige Pharmaceuten vertheilt. Ihr Fonds war auf 16295 Rthlr. angewachsen. Die eingegangenen milden Beiträge betrugen 1841 227 Rthlr., der Zuschuss aus der Kasse des norddeutschen Apothekervereins 300 Rthlr.

Anzeiger.

Die Gebühren für die Zeile oder deren Raum sind 2 Ngr. — Alle angezeigten Bücher sind durch *Leopold Voss* in *Leipzig* zu beziehen.

Sammlungen von Mineralien, mit besonderer Berücksichtigung der pharmaceutisch und technisch wichtigen, zusammengesetzt nach Berzelius's oder jedem andern verlangten Systeme, ferner geognostische und Petrefacten-Sammlungen sind stets in grösster Auswahl vorhanden, und werden ausführliche Preis-Verzeichnisse über diese und einzelne Mineralien gratis verabreicht bei

Aug. Krantz & Comp. in Berlin.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Hirschfeld.

Digitized by Google

Pharmaceutisches Central Blatt.

18. Jan. 1843. № 3.

Redaction: Dr. A. Weinlig.

INHALT. Ueber *Rad. Ginseng*, nach chinesischer Quelle von Calau, mit Bemerkungen von Dr. v. Meyer. — Untersuchungen über das Esdragonöl und seine Zersetzungsproducte, von Laurent. — Orfila, über die chemische Untersuchung von Salzsäurevergiftungen.

KL. MITTH. Zinnsäure. — Cyanoil. — *Extractum Tamarindorum.* — Blausäurebildung aus ätherischen Oelen und Harzen. — Draconsäure und Anissäure. — Zusammensetzungsgesetz der fetten Säuren. — Runkelrübenfuselöl. — Eisensäure. — Birkenöl. — Einwirkung der Schwefelsäure auf Kartoffelfuselöl.

Ueber *Rad. Ginseng*, nach chinesischer Quelle von Calau, mit Bemerkungen von Dr. v. Meyer.

Der *Jinseng (Schinseng, Ginschen)* kommt bekanntlich von einer *Panax*-Art, die wohl dem *P. quinquefolius* sehr ähnlich, aber weder mit diesem noch dem *Panax Pseudo-Ginseng* identisch ist (*Panax Schinseng Nees ab Esenb.*). Der Name der Wurzel und des Gewächses, von der diese herstammt, bedeutet nach der wörtlichen Uebersetzung: menschliche Kräfte. Der Ginschen ist ein perennirendes Gewächs, das in Mandschurien auf der Bergkette Schanntan, in Daurien, (?) Korea und an einigen Orten Chinas, wie z. B. in der Provinz Ssan-ssi, nur auf der nördlichen Seite der Berge, und zwar auf feuchten Stellen wild wächst und ein, zwei bis drei Fuss hoch wird. Die Wurzel besteht aus einem Wurzelstocke von 2, 3—4 Zoll Länge und bis 1 Zoll Dicke, hat einen dicken Wurzelhals und gleicht einigermaassen der Wurzel von Daucus Carota, mit der Quere nach rundumlaufenden graubräunlichen Streifen. Der Stengel ist streifig, ohne Aeste und in der Nähe der Wurzel roth von Farbe; die Blätter, deren Blattstiele zu vier und manchmal zu sechs um den Stengel quirlförmig stehen und an der Basis scheiden bilden, sind einfach- u. unpaariggefiedert; die Blättchen, deren fünf am Blattstiele stehen, eiförmig mit ausgedehnter Spitze, am Rande sägeförmig gezähnt, netzförmig geadert und blassgrün von Farbe; der Blumenstiel ist lang und grün; der Blüthenstand ist eine einfache Dolde, deren Stielchen dünn und

Digitized by Google

roth von Farbe sind; Kelch und Blumenkrone sind roth, einblättrig und fünfmal eingeschnitten*; die Einschnitte des erstern sind spitz, die der letztern rund; der Fruchtknoten bildet zwei zusammenhängende kleine Kugeln, derer Stiel lang, haarförmig ist und eine kaum merkliche Narbe hat; die Staubfäden sind haarförmig, an der Basis etwas ausgebreitet, und haben kleine runde Staubbeutel; die Frucht ist eine Kapsel, roth von Farbe und enthält zwei Samen, von der Grösse eines Senfkorns.

Der officinelle Theil der Pflanze ist die Wurzel. Dem Vaterlande nach ist sie verschieden von Farbe; in Korea und in China ist sie weiss, im trocknen Zustande runzlig und von aussen mit einer pulverartigen Masse, die dem Stärkmehl gleicht, bedeckt; in Mandschurien und Daurien ist sie gelb, glatt und getrocknet durchscheinend, dem Bernstein ähnlich. Die mandschurische soll bei weitem wirksamer als die koreasche sein, wird daher dieser vorgezogen und ihrer Seltenheit wegen dem Golde gleich an Werth geachtet. Sie ist süsslich** von Geschmack und hat im zerriebenen Zustande einen kaum merklichen eigenthümlichen Geruch. Es werden, jedoch nur sehr selten, in Mandschurien G.-Wurzel ausgegraben, die einen dicken runden Wurzelhals haben; unter diesem mit zwei dicken Wurzelfasern versehen und ganz am Ende wiederum in zwei Wurzelfasern getheilt sind, wodurch das Ganze einigermaassen der menschlichen Gestalt ähnlich aussieht. Solche Wurzeln werden Gin-schen-gin genannt, (was, wörtlich übersetzt, eine menschenähnliche Wurzel bedeutet) und nach dem chinesischen Hofe geliefert, sie sind Eigenthum des Kaisers und befinden sich ausserdem in den Händen nur weniger hoher Staatsbeamten, die zufällig zu diesem Besitze gelangt sind. Da die Chinesen in ihrem Aberglauben wähnen, dass in einem Hause, in dem eine solche Wurzel angetroffen wird, ewiges, ungestörtes Glück herrsche, so wird dieselbe über allen Geldwerth geschätzt und gehört nach dem Tode des Familienvaters nur dem ältesten und würdigsten Gliede der Familie als Erbtheil zu. Die frisch ausgegrabene Wurzel soll gegen den Wind, ja selbst gegen die äussere Luft höchst empfindlich sein, und sobald sie vom Winde und selbst von der Luft berührt wird, ihre arzneiliche Kraft augenblicklich verlieren. Das Ausgraben und Trocknen derselben wird daher mit der grössten Vorsicht vorgenommen, die ausgegrabene Wurzel schnell hermetisch verschlossen und, nach Hause gebracht, sogleich auf eisernen Pfannen, in einem Backofen, bei ge-

---

* Hier ist der chinesische Aufsatz im Irrthum: die Blumenkrone ist nicht einblättrig und fünfmal eingeschnitten, sondern besteht aus fünf Blumenblättern; auch ist die Frucht keine Kapsel, sondern eine Beere.

MEYER.

** Die Wurzelfasern eines vortrefflich getrockneten und sehr schön erhaltenen Exemplars des mandschurischen Schinscheng, welches ich zu sehen Gelegenheit hatte, sind nichts weniger als geschmacklos, sondern haben einen scharf aromatischen, sehr eigenthümlichen Geschmack. MEYER.

Digitized by Google

linder Hitze getrocknet. Durch diese Art zu trocknen soll die mandschurische Wurzel durchscheinend werden.

An der russisch-chinesischen Grenze in der Gegend von Nertschinsk und weiter, nach dem Ursprunge des Amur hin, da wo dieser durch das Zusammenstossen der Flüsse Schilka und Argun gebildet wird, sollen, nach kürzlich eingezogenen Nachrichten, die Mongolen die G.-Wurzel ausgraben und nach China versenden. Wenn diess wahr ist, so lässt sich mit einiger Wahrscheinlichkeit annehmen, dass der G. auch auf der russischen Grenze anzutreffen sein muss*. Wenn sich diess bestätigte, so wäre sehr zu wünschen, dass die Russen auch die Behandlungsweise der G.-Wurzel von den Mongolen lernen möchten.

In China wird die G.-Wurzel als Stärkungsmittel, in der Zehrung, bei allgemeiner Schwäche, überhaupt in allen Krankheiten, die von Körperschwäche herrühren, und als ein erweckendes, das Leben verlängerndes Mittel, mit grossem Nutzen angewandt; in Fiebern und bei Entzündungen soll die Wurzel dagegen schädlich, ja sogar tödtlich wirken. Dieselbe wird von den chinesischen Aerzten in einer Abkochung, zugleich mit andern Mitteln, auch wohl mit einer Brühe aus den Füssen junger Hühner oder aus Hammelfleisch gereicht. Die Chinesen behaupten, dass Patienten, denen die Kräfte versagen das Zimmer zu verlassen, schon nach einer Gabe G. im Stande sein sollen, 3—4 Werste zu gehen und dass durch dieselbe die Lebensfrist eines Sterbenden auf fünf bis sechs Tage verlängert werden kann**. *(Gauger's Repert.* 1842. *S.* 458—461.*)*

Untersuchungen über das Esdragonöl und seine Zersetzungsproducte, von Laurent.

Der Verf. bereitete sich das Esdragonöl selbst durch Destillation von Esdragonblättern mit Wasser. Das käufliche schien nicht so rein zu sein. Indessen stellte L. einen Theil der Versuche mit ihm an.

---

* Bis jetzt ist, so viel ich weiss, der Schinseng innerhalb der russischen Grenze nirgends gefunden worden; auch am Amur bis Albasin abwärts hat der bekannte, ausgezeichnete Botaniker Turtschaninow sie vergebens gesucht. Die Sage, diese kostbare Pflanze sei in Dahurien wild gefunden worden, möchte wohl auf einer Verwechselung mit andern ähnlichen Wurzeln, z. B. der Stellera Chamaejasme oder der Euphorbia Palasii beruhen.

Meyer.

** Die pharmaceutische Gesellschaft in Lissabon theilt in der 2ten Nummer des 1sten Theils ihrer Zeitschrift: „*Jornal da Sociedade Pharmaceutica de Lisboa*," v. J. 1836 folgende Formel mit, in welcher, dem Berichte eines ihrer in Macao wohnenden Mitglieder zufolge, der G. in China angewendet wird:

Digitized by Google

Nachdem das Oel einige Tage über Chlorcalcium gestanden hatte, unterwarf man es der Destillation. Es fing gegen 200° zu sieden an. Das Thermometer stieg schnell bis gegen 206°, wo es während des grössten Theiles der Operation stehen blieb. Gegen das Ende stieg der Siedepunkt noch weit höher. Nachdem man die um 206° überdestillirte Portion besonders gesammelt hatte, rectificirte man sie mehrmals, bis ihr Siedepunkt constant blieb. Diese Portion des Esdragonöles besitzt folgende Eigenschaften:

Sie ist farblos, sehr flüssig, ihr Geruch und Geschmack sind dem des rohen Oeles ähnlich. Spec. Gew. bei 15° = 0,945, und Dichtigkeit des Dampfes im Vergleich mit der des Sauerstoffes = 7,60. In Aether löst sie sich in allen Verhältnissen auf, und mit Hülfe von Wärme löst sie sich in ihrem gleichen Volumen Alkohol auf. Die Luft ist ohne Wirkung darauf. Sie brennt leicht mit einer rothen russigen Flamme.

Von Chlor wird sie unter Entwickelung von Chlorwasserstoffdämpfen lebhaft angegriffen. Das Brom verhält sich eben so. Aetzkali äussert keine Reaction auf sie, selbst beim Sieden. Durch Salpetersäure wird sie zersetzt, wobei sich verschiedene Verbindungen bilden. Nordhäusser Schwefelsäure verbindet sich mit ihr unter Wärmeentwickelung und indem sie sich braun färbt. Bei hinreichender Säuremenge bildet das Oel mit der Säure eine harzige Substanz. Giesst man Wasser hinein, so wird das Harz auf der Oberfläche weiss, während es inwendig eine violette Farbe hat. Um es zu reinigen, wird es mit Wasser gewaschen, nachher in Aether aufgelöst und diese Auflösung in verdünnten Alkohol gebracht, worin das Harz in weisslichen Flocken niederfällt, welche an einander kleben und eine harzige Masse bilden, die durch Trocknen zerreiblich wird. Bei der Behandlung mit Salpetersäure erzeugt es nicht dieselben Producte, wie das reine Oel. Beim Sättigen des sauren Wassers, woraus dieses Harz abgeschieden wurde, mit Baryt, kann man durch Abdampfen ein Salz erhalten, welches beim Glühen ein Gemenge von Sulfür und schwefelsaurem Salze zurücklässt. Das Oel besteht aus:

C	80,80	81,20	32 =	2400,0	81,03
H	8,87	8,83	42 =	262,5	8,86
O	10,33	9,97	3 =	300,0	10,11
	100,00	100,00		2962,5	100,00

Draconsäure. Giesst man gewöhnliche Salpetersäure auf Esdragonöl, so findet in der Kälte keine Reaction Statt. Erwärmt man aber, so entsteht eine äusserst lebhafte Gasentwickelung. Man muss daher in eine grosse Retorte einen Theil Oel und eine geringe Menge

---

℞ Rad. Ginseng ℥jj.
— Zingiber. rec. ℥j,
Aq. fontan. ℥vj
coque leni igne in balneo mariae per duas horas, tunc infunde
Cinnamomi acuti ℥j.
col. d. s. Auf dreimal zu nehmen.

Digitized by Google

von Wasser giessen, nachher Wärme anwenden und nach und nach zu verschiedenen Malen ungefähr drei Theile gewöhnlicher Salpetersäure zusetzen. Das Oel wird immer dicker, bläht sich beträchtlich auf und erstarrt gegen das Ende der Operation fast ganz zu einer braunen harzigen, etwas krstallinischen Masse. Darauf entfernt man durch Wasser die überschüssige Salpetersäure und behandelt die harzige Substanz mit überschüssigem, mit Wasser verdünntem Ammoniak. Beim Sieden löst sich fast Alles auf, und es bleibt eine geringe Menge von einer braunen Substanz zurück, welche man noch mit Salpetersäure behandeln kann.

Die ammoniakalische Auflösung, welche rothbraun gefärbt ist, enthält drei in Wasser fast unlösliche Säuren und eine harzige Substanz. Um die Säuren von einander abzuscheiden, muss man zuvor die braune Substanz entfernen.

Zu diesem Zwecke dampft man die Auflösung bis zur Syrupsconsistenz ab. Durch diese Operation entfernt man den Ueberschuss von Ammoniak und einen Theil desjenigen, von dem die braune Substanz aufgelöst gehalten wurde. Treibt man die Operation noch weiter, so können die Säuren gleichfalls Ammoniak abgeben, und zum Theil mit der braunen Substanz in unlöslichem Zustande zurückbleiben. In diesem Falle muss der Rückstand in ein wenig Ammoniak aufgelöst und die Auflösung von Neuem abgedampft werden. Man giesst Wasser auf das Gemenge, bringt es zum Sieden und filtrirt. Durch eine neue Abdampfung sucht man noch ein wenig von dieser braunen Substanz zu entfernen. Welche Sorgfalt man indessen auch bei dieser Operation anwenden mag, so bleibt immer eine geringe Menge davon aufgelöst, welche man zum Theil durch Thierkohle entfernt. Man kann alsdann zur Abscheidung der Säuren oder der Ammoniaksalze durch aufeinanderfolgende Krystallisationen in Wasser, Alkohol und Aether schreiten.

Beim Abdampfen der wässrigen Auflösung setzt sich eine grosse Menge eines in rhombischen Tafeln krystallisirten Salzes ab. Zuweilen erhält man statt dieser Tafeln Nadeln, welche die Säure des vorhergehenden Salzes sind. In diesem Falle muss man zu dem Gemenge ein wenig Ammoniak setzen und die Krystallisation wieder anfangen. Um dieses Salz zu erhalten, kann man auch das Gemenge in Alkohol auflösen, die Auflösung concentriren und krystallisiren lassen.

Diese rhombischen Tafeln sind draconsaures Ammoniak, welches man vermittelst einer oder zweier Krystallisationen in Alkohol reinigt. Um die Säure daraus zu erhalten, löst man es in einem siedenden Gemenge von Alkohol und Wasser, und während es warm ist, giesst man Salpetersäure hinein. Beim Erkalten setzen sich Nadeln von Draconsäure ab. Sie werden in siedendem Alkohol aufgelöst und nochmals umkrystallisirt. Will man sie glänzend weiss erhalten, so muss man sie destilliren und nachher in Alkohol krystallisiren lassen.

Die Draconsäure ist farblos, geruchlos und verändert sich nicht an der Luft. Sie schmilzt gegen 175° und erstarrt beim Erkalten zu einer aus Nadeln bestehenden Masse. Bei einer höhern Temperatur

Digitized by Google

wird sie sublimirt, indem sie schöne weisse Nadeln giebt, und kann völlig überdestilliren, ohne sich zu verändern. Beim Erhitzen auf einem Platinbleche verbrennt sie leicht mit einer etwas russigen Flamme. Sie besitzt einen kaum merklichen Geschmack. Siedendes Wasser löst davon ein wenig auf. In kaltem Wasser ist sie fast unlöslich. Alkohol und Aether lösen sie ziemlich gut auf. Alle diese Auflösungen röthen die Lakmustinctur. In Alkohol krystallisirt sie in Prismen, welche 1 bis 2 Zoll lang und völlig scharf und glänzend sind. Es sind schiefe rhombische Prismen mit Winkeln von 114° und 66°. Die scharfen Kanten sind gewöhnlich abgestumpft. Die Basis wird durch zwei Hauptflächen und drei andere kleinere Flächen vertreten. Die sublimirten Krystalle haben dieselben Winkel. Chlor, Brom und Salpetersäure wandeln sie in neue Verbindungen um.

Die Draconsäure besteht aus:

C	62,80	62,80	—	63,00	63,07	32 =	2400,0	63,15
H	5,11	5,20	5,2	5,28	5,29	32 =	200,0	5,26
O	32,09	32,00	—	31,72	31,64	12 =	1200,0	31,59
	100,00	100,00		100,00	100,00		3800,0	100,00

Das Barytsalz enthält bei 100° 34 p. c. Baryt, das Silbersalz 41 p. c. Silberoxyd; daraus die Atomgewichte 1810—1805.

Wenn man das Atomgewicht der wasserhaltigen Säure durch 2 dividirt und 1 Atom Wasser abzieht, so bleibt 1788 übrig. Die vorige Formel lässt sich daher durch $C_{32}\ H_{28}\ O_{10} + 2\ H_2O$, und die Silbersalze und Barytsalze durch $Dr + 2\ MO$ darstellen.

Bei Vergleichung mit dem Esdragonöle sieht man, dass letzteres 7 Aequivalente Wasserstoff gegen 7 Aequivalente Sauerstoff ausgetauscht hat und dass von den sieben Aequivalenten des gebildeten Wassers 2 mit der neuen Säure in Verbindung geblieben sind.

Draconsaures Ammoniak. Dieses Salz krystallisirt in Tafeln, welche dem geraden Prisma mit rhombischer Basis angehören. Die Winkel der Basis betragen 84° und 96°. Die Kanten der Basen werden durch kleine Seitenflächen ersetzt, welche 164° 30′ gegen einander geneigt sind. Die vertikalen scharfen Kanten sind gewöhnlich abgestumpft. Bei 80—99° im Vacuo verliert es 11 p. c. und Dragonsäure bleibt zurück. Nach der Formel $C_{32}\ H_{28}\ O_{10} + 2\ N_2\ H_8O$ muss der Gewichtsverlust 10,8 p. c. betragen.

Das draconsaure Ammoniak, in Metallauflösungen gegossen, bildet gewöhnlich krystallisirte Niederschläge. Chlorbaryum. Im ersten Augenblicke entsteht kein Niederschlag. Nach einigen Minuten setzen sich rhombische Blättchen ab. Wenn man den draconsauren Baryt direct aus der Säure und Basis durch Sieden bereitet, so setzen sich beim Erkalten zuerst Nadeln, nachher rhombische Blättchen ab. Chlorstrontium. Anfangs kein Niederschlag. Allmälig bilden sich rechtwinklige oder sechseckige, sehr glänzende Blättchen. Chlorcalcium giebt sogleich einen Niederschlag. Im verdünnten Zustande aber setzt es zuerst feine zusammengehäufte Nadeln, nachher rechtwinklige Blättchen ab. Siedendes salpetersaures Silberoxyd

Digitized by Google

giebt einen in Nadeln krystallisirten weissen Niederschlag. Schwefelsaure Magnesia. Nichts. Alaun. In verdünnter Auflösung langsam feine glänzende Nadeln. Schwefelsaures Manganoxydul setzt allmälig kleine Krystalle ab. Eisenchlorid giebt einen gelben, aus mikroskopischen Nadeln bestehenden Niederschlag. Chlorkobalt und Chlornickel geben keinen Niederschlag. Essigsaures Kupferoxyd giebt einen bläulich-weissen Niederschlag. Schwefelsaures Zinkoxyd und salpetersaures Quecksilberoxydul weisse Niederschläge. Quecksilberchlorid und essigsaures Bleioxyd, wenn die Auflösungen warm sind, mikroskopische Nadeln.

Das draconsaure Kali krystall. in rhombischen oder sechseckigen Tafeln.

Das draconsaure Natron krystallisirt in Nadeln.

Nitrodraconasinsäure. Die ammoniakalische Mutterlauge, welche das draconsaure Ammoniak absetzte, enthält Nitrodraconasinsäure und Nitrodraconesinsäure und ein wenig Draconsäure. Um die erstere zu erhalten, dampft man das Gemenge fast bis zur Syrupsconsistenz ab, nachher bringt man es in eine Phiole mit siedendem Alkohol. Alles löst sich auf und es bildet sich beim Erkalten ein krystallinischer Absatz. Man concentrirt und erhält einen zweiten Absatz, welchen man bei Seite setzt. Man concentrirt ferner u. s. w. Alle diese Absätze werden nach einander in siedendem Alkohol aufgelöst, und man lässt die Auflösungen in Phiolen mit flachem Boden langsam krystallisiren.

Die Nitrodraconasinsäure oder vielmehr ein saures nitrodraconasinsaures Ammoniak krystallisirt in strahligen Halbkugeln, welche sich zuerst auf der Oberfläche der Flüssigkeit bilden. Ihr Volumen nimmt allmälig zu, nachher fallen sie auf den Boden der Phiole. Wenn sich Nadeln bilden, so muss man die Flüssigkeit sogleich abgiessen.

Um dieses Salz zu reinigen, lässt man es zwei- oder dreimal in Alkohol krystallisiren, setzt, um die Säure daraus zu erhalten, zuerst ein wenig Ammoniak zu und lässt es in siedendem Wasser auflösen, nachher giesst man Salpetersäure zu. Es bildet sich sogleich ein voluminöser weisser Niederschlag, den man filtriren, waschen und trocknen muss. Um sie krystallisirt zu erhalten, löst man sie in siedendem Alkohol auf. Beim Erkalten setzt sie sich in Gestalt von platten Nadeln ab.

Die Nitrodraconasinsäure ist farblos (?), vielleicht etwas gelblich. Sie besitzt einen fast unmerklichen Geschmack. Sie ist kaum löslich in Wasser. In Alkohol und Aether löst sie sich ziemlich gut auf. Sie kommt gegen 185° in Fluss und krystallisirt beim Erkalten zu einer strahligen Masse. Bei einer höhern Temperatur sublimirt sie in kleinen Nadeln. Es war unmöglich, die Winkel der Krystalle zu messen, die sich aus der weingeistigen Auflösung absetzten, weil sie halb gewunden sind. Der Querschnitt der sublimirten Nadeln ist ein Rhombus, dessen Winkel ungefähr 100—102° betragen. Sie kann

Digitized by Google

überdestilliren, ohne sich zu verändern, wenn man die Operation nur mit einigen Decigr. vornimmt.

Chlor, Brom und Salpetersäure wandeln sie in neue Säuren um. Sie besteht aus:

C	54,90	54,85	55,10	32 =	2400,0	55,00
H	4,20	4,30	4,34	30 =	187,5	4,30
O	36,40	—	—	16 =	1600,0	36,70
N	4,50	—	—	2 =	175,0	4,00
	100,00				4362,5	100,00

Die Zusammensetzung lässt sich so ausdrücken: $C_{32} H_{26} (N_2 O_4) O_{10} + H_2O$. Es ist daher Draconsäure, wovon 1 Aeq. Wasserstoff durch 1 Aeq. salpetrige Salpetersäure ersetzt wird.

Das Silbersalz enthielt 38 p. c. Silber; Atomgewicht 2068. Das Atomgewicht der trocknen Säure = 4137,5.

Das Ammoniaksalz krystallisirt in strahligen, nicht sehr löslichen Kugeln. Seine neutrale Auflösung giebt mit: Chlorbaryum, Chlorstrontium und Chlorcalcium weisse Niederschläge. Werden diese Chlorüre ein wenig verdünnt, so setzt das erste mit Blättern bedeckte Aeste langsam ab, das zweite in Büschel gruppirte Nadeln, das dritte unregelmässige Blättchen. Schwefelsaure Magnesia giebt keinen Niederschlag. Magnesiaalaun, weisser, nicht krystallinischer Niederschlag. Eisenchlorid, gelber Niederschlag. Schwefelsaures Manganoxydul giebt langsam Nadeln. Chlorkobalt und Chlornickel, kein Niederschlag (?). Essigsaures Kupferoxyd giebt einen bläulichen Niederschlag. Schwefelsaures Zinkoxyd und Essigsaures Bleioxyd weisse Niederschläge. Salpetersaures Silberoxyd giebt in der Wärme einen weissen perlmutterglänzenden Niederschlag. Quecksilberchlorid giebt einen weissen Niederschlag. In verdünntem Zustande setzt sich nichts ab.

Nitrodraconesinsäure. Bei Untersuchung der Mutterlaugen, welche das draconsaure und das nitrodraconasinsaure Ammoniak gaben, findet man noch darin diese beiden Salze gemengt mit einem dritten Salze, welches in seidenglänzenden Nadeln krystallisirt. Man konnte es nicht rein erhalten. Da aber die Säure, welche darin enthalten ist, dem Producte der längern Reaction der Salpetersäure auf die Draconsäure und die Nitrodraconasinsäure ähnlich war, so goss man alle ammoniakalischen Mutterlaugen der vorigen Behandlungen zusammen und zersetzte sie durch Salpetersäure. Nachdem der erhaltene Niederschlag gewaschen und getrocknet worden war, wurde er mit Salpetersäure eine halbe Stunde lang gekocht. Beim Erkalten setzten sich kleine abgestumpfte vierseitige Prismen ab. Sie werden durch Waschen mit Wasser gereinigt. Nachher löst man sie in siedendem Alkohol auf. Beim Erkalten bildet sich ein Brei von sehr feinen weissen Nadeln. Ist der Alkohol verdünnt, so sind diese Nadeln ein wenig dicker.

Die Nitrodraconesinsäure ist farblos (?), geruchlos, ohne Geschmack, fast unlöslich in kaltem Wasser. In Alkohol und Aether

Digitized by Google

löst sie sich, besonders in der Wärme, gut auf. Sie schmilzt gegen 175—180°. Bei einer höhern Temperatur sublimirt sie, ohne sich zu zersetzen. Indessen scheint es, dass sie nicht überdestilliren kann, ohne sich zu verändern, wenn man die Operation mit 20 oder 30 Gr. vornimmt. Chlor, Brom und Salpeter äussern keine Reaction auf sie. Sie besteht aus:

C	49,07	32 =	2400	48,73
H	3,60	28 =	175	3,53
O	39,96	20 =	2000	40,64
N	7,37	4 =	350	7,10
	100,00		4925	100,00

Das Silbersalz enthielt 35,6 p. c. Silber. Das Atomgewicht der wasserfreien Säure würde 4700 sein. Wenn man die durch den Versuch gefundene Zahl verdoppelt, so erhält man 4672.

Die Formel dieser Säure kann daher so dargestellt werden: $C_{32} H_{24} (N_2 O_4) 2 O_{10} + 2 H_2O$, d. h. durch Draconsäure, worin 2 Aequiv. Wasserstoff durch 2 Aequiv. salpetrige Salpetersäure ersetzt sind.

Das Ammoniaksalz ist löslich in Wasser und Alkohol. Es krystallisirt in schönen, in Kugeln gruppirten Nadeln. Wird es in Metallauflösungen gegossen, so bildet es mit Chlorbaryum einen Niederschlag, welcher langsam in verzweigten Nadeln krystallis. Chlorstrontium verhält sich wie das vorige. Chlorcalcium giebt einen körnigen sphäroidischen Niederschlag. Schwefels. Magnesia setzt sehr langsam strahlige Nadeln ab. Magnesiaalaun giebt einen voluminösen weissen Niederschlag. Schwefelsaures Manganoxydul giebt Büschel von mikroskopischen Nadeln. Chlorkobalt und Chlornickel geben nur mit Schwierigkeit einen Niederschlag. Eisenchlorid giebt einen voluminösen gelben Niederschlag. Kupfersalze, bläulich-weisser Niederschlag. Zinksalze, aus Nadeln bestehender weisser Niederschlag. Bleisalze, weisser Niederschlag. Silbersalze, desgleichen. Quecksilbersalze, sehr geringer weisser Niederschlag.

Chlorodraconesinsäure. Um diese Säure zu bereiten, leitet man einen Chlorstrom in geschmolzene Draconsäure. Es entwikkelt sich Chlorwasserstoffsäure und man erhält die neue Verbindung, welche man in Alkohol krystallisiren lässt, um sie zu reinigen.

Sie ist farblos, geruchlos, fast unlöslich in Wasser. Alkohol und Aether lösen sie gut auf. Sie schmilzt gegen 180° und sublimirt in Gestalt von Nadeln mit rhombischer Basis, deren Winkel ungefähr 138° und 42° betragen.

Durch das Ammoniaksalz werden Silbersalze und Bleisalze gefällt, und es bilden sich in Baryumsalzen, Strontiumsalzen und Calciumsalzen, wenn sie mässig verdünnt sind, krystallinische Niederschläge.

Diese Säure enthält:

C	52,20	32 =	2400	51,50
H	3,64	28 =	175	3,75

Digitized by Google

O	25,56	12 =	1200	25,75
Cl	18,60	4 =	885	19,00
	100,00		4660	100,00

Die Formel C_{32} H_{24} Cl_4 O_{10} + 2 H_2O stellt Draconsäure dar, weniger 4 At. Wasserstoff, plus 4 At. Chlor. Die Reaction des Chlors hat wahrscheinlich nicht lange genug gedauert.

Bromodraconesinsäure. Wenn man bei gewöhnlicher Temperatur Brom auf Draconsäure giesst, so entwickeln sich Wärme und saure Dämpfe. Der Rückstand wird mit ein wenig kaltem Alkohol gewaschen, um den Ueberschuss von Brom zu entfernen, nachher löst man ihn in siedendem Alkohol auf. Beim Erkalten setzt sich fast die ganze Bromodraconesinsäure in Gestalt von weissen und glänzenden Nadeln ab.

Diese Säure ist geruchlos, in Wasser unlöslich, ziemlich löslich in siedendem Aether und in siedendem Alkohol. Sie schmilzt gegen 205° und sublimirt in sehr schönen, rechtwinkligen oder rhombischen, etwas irisirenden Platten.

Das bromodraconesinsaure Ammoniak bildet mit den Baryum-, Strontium-, Calcium-, Blei- und Silbersalzen weisse Niederschläge. Werden die drei ersten ein wenig verdünnt, so setzen sich allmälig Nadeln ab. Die schwefelsaure Magnesia giebt keinen Niederschlag.

Die Säure besteht aus:

C	41,55	32 =	2400	41,87
H	2,95	28 =	175	3,04
O	21,50	12 =	1200	20,96
Br	34,00	4 =	1956	34,13
	100,00		5731	100,00

Das Atomgewicht der wasserfreien Säure = 5506. Gefunden wurde 5504 (32,14 p. c. Silber).

Nitrobromodraconesinsäure. Diese Säure erhält man, wenn man Brom auf Nitrodraconasinsäure giesst. Die Zersetzung findet sogleich Statt. Man bewirkt sie vollends dadurch, dass man das Gemenge ein wenig erwärmt. Der Rückstand wird mit Alkohol gewaschen, nachher in dieser Flüssigkeit durch Wärme aufgelöst. Beim Erkalten setzt sich die Nitrobromodraconesinsäure in Gestalt von kleinen blättrigen Nadeln ab. Sie ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und in Aether. Sie schmilzt gegen 175—180°, nachher sublimirt sie, wobei sie kleine rhombische oder sechseckige Blättchen giebt. Sie besteht aus:

C	44,41	32 =	2400	45,03
H	3,37	28 =	175	3,28
O	—	16 =	1600	30,06
N	3,51	2 =	175	3,28
Br	—	2 =	978	18,35
			5328	100,00

Man kann sie auf folgende Weise darstellen: C_{32} H_{24} Br_2 (N_2 O_4) O_{10} + 2 H_2O.

Digitized by Google

Das nitrobromodraconesinsaure Ammoniak bildet mit: Chlorbaryum einen in Zweigen krystallisirten Niederschlag, Chlorstrontium desgleichen, Chlorcalcium desgleichen, in Kugeln, Chlormagnesium nichts, Chlormangan einen geringen Niederschlag in sphärischen Körnern. Chlorkobalt nichts, Chlorkupfer einen bläulich-weissen Niederschlag, Quecksilberchlorid einen weissen Niederschlag, salpetersaurem Bleioxyd desgleichen, salpetersaurem Silberoxyd desgleichen.

Nitrochlorodraconesinsäure. Man bereitet sie, indem man einen Strom von Chlor in geschmolzene Nitrodraconasinsäure leitet. Man reinigt das erhaltene Product, indem man es in siedendem Alkohol auflöst und krystallisiren lässt. Sie ist farblos, unlöslich in W. Sie krystallisirt in Alkohol und Aether in kleinen Nadeln. Sie schmilzt gegen 170°, nachher sublimirt sie in kleinen Nadeln, welche schiefe Prismen sind.

C	50,18	32 =	2400	50,10
H	3,76	28 =	175	3,64
O	—	16 =	1600	33,40
N	—	2 =	175	3,64
Cl	—	2 =	442	9,22
			4792	100,00

$= C_{32} H_{24} Cl_2 (N_2 O_4) O_{10} + 2 H_2O.$

Das Ammoniaksalz giebt mit: Chlorbaryum, Chlorstrontium, Chlorcalcium, wenn sie ein wenig verdünnt sind, krystallisirte Niederschläge, Chlormagnesium, nichts, Chlormangan einen weissen Niederschlag, Chlorkobalt einen blassen rosenrothen Niederschlag, Chlorkupfer einen bläulich-weissen Niederschlag, salpetersaurem Bleioxyd einen weissen Niederschlag, salpetersaurem Silberoxyd desgleichen, salpetersaurem Quecksilberoxyd desgleichen.

Draconylchlorür. Leitet man einen Chlorstrom in Esdragonöl, so entwickeln sich Wärme und saure Dämpfe. Man erhält ein Oel, welches immer dicker wird. Man untersuchte eins dieser Producte, welches die Consistenz von Terpentin hatte. Es war farblos, sehr löslich in Aether und sehr wenig in Alkohol. Bei der Destillation entwickelte es Chlorwasserstoffsäure und eine sehr dicke ölige Substanz. Es blieb wenig Kohle in der Retorte. Es bestand aus:

C	39,90	32 =	2400	40,00
H	3,50	32 =	200	3,33
O	—	3 =	300	—
Cl	—	14 =	3100	—
			6000	

Diese Formel lässt sich darstellen durch: $C_{32} H_{32} Cl_{10} O_3 + Cl_4$. d. h. durch Esdragonöl, welches 5 Aeq. Wasserstoff gegen 7 Aequiv. Chlor ausgetauscht hat.

Chlorodraconyl. L. hat früher gezeigt, dass allemal, wenn eine Verbindung mehr Chlor erhält, als sie Wasserstoff verloren hat,

Digitized by Google

sie an das Kali eine Menge von Chlor, oder von Chlor und Wasserstoff abtreten muss, welche gleich ist der Anzahl von Chloratomen, die sie im Ueberschusse enthält. Indem er Draconylchlorür mit Kali und Alkohol kochte, erhielt er eine neue Verbindung, welche diese Regel auch bestätigt.

Sie ist ein sehr dickes Oel, ähnlich dem, woraus es entstanden ist. Es bestand aus:

C	42,5	32 =	2400	43,3
H	3,4	30 =	188	3,3
O	—	3 =	300	—
Cl	—	12 =	2652	—
			5540	

Schlussbemerkung. Die Aehnlichkeit aller hier beschriebenen Säuren ist ausserordentlich, so gross, dass man sie, nachdem man sie alle gemengt hätte, kaum wieder zu trennen im Stande sein würde. Diese Aehnlichkeit wird erklärlich, wenn man die Formeln aller Säuren so construirt, dass sie mit der der Draconsäure ganz conform werden, indem nach der Substitutionstheorie H_2 durch Cl_2 oder Br_2 oder $N_2 O_4$ ersetzt werden, wie diess oben geschehen ist. — Die vorhandenen Winkelmessungen sind zwar ungenügend, doch scheinen sie ebenfalls wenigstens nicht dem Gesetze zu widersprechen, welches Laurent bei der Phenylreihe aufstellte, nämlich dem Gesetze des Isomerphismus der regelmässig aus einander abgeleiteten Verbindungen. (*Journ. für prakt. Chem. XXVII. S.* 232—250.)

Orfila, über die chemische Untersuchung von Salzsäurevergiftungen.

Orfila hatte schon vor längerer Zeit angegeben, dass man, um freie Salzsäure im Magen- und Darminhalte oder in verdächtigen organischen Flüssigkeiten nachzuweisen, die Flüssigkeiten destilliren müsse. Dagegen hat nun vor einiger Zeit Devergie bemerkt, dass die Salzs. von den organischen Stoffen zu festgehalten werde, um durch Destillation anders nachgewiesen werden zu können, als wenn man die Erhitzung bis zur Einäscherung des Rückstandes treibe und dann seien Täuschungen durch Chlorverbindungen, normal oder zufällig in grösserer Menge in dem Contentis enthalten, sehr leicht möglich. Bergounioux stimmte Devergie bei und rieth, die Entwicklung der Salzs. durch Zusatz von Schwefels. bei der Destillation zu erleichtern. Orfila hatte nun eine grosse Reihe von Versuchen gemacht, aus denen hervorgeht, dass Devergie & Bergounioux allerdings Recht haben, sobald man die Destillation nicht über Syrupsdicke des Rückstandes treibt, wenigstens lassen animalische Stoffe (vegetabilische schon eher) bei dieser Temperatur die Salzs. nicht entweichen. Dagegen wird selbst aus animalischen Flüssigkeiten und

Digitized by Google

Gemengen wenigstens ein Theil der Salzs. entwickelt, wenn man die Destillation, bei mässiger Hitze, bis zum Trockenwerden des Rückstandes treibt. Allerdings geht noch mehr Salzs. über, wenn man bis zu Verkohlung des Rückstandes geht, dann kann aber durch empyreumatische Zersetzungsproducte, welche auf Silbersalze reagiren, die Reaction des Destillats zweifelhaft werden. Sollte Salmiak oder ein anderes flüchtiges Chlorür (die fixeren gehen erst beim Glühen über) vorhanden sein, so gehen diese zwar unter denselben Umständen über, aber sie bewirken keine saure Reaction des Destillats, die neben der Reaction auf Silbersolution natürlich immer da sein muss, wenn man Salzs. annehmen soll. Die Anwendung der Schwefels. ist deshalb verwerflich, weil sie im Chlor vorhandene Chlormetalle als freie Salzs. entwickeln kann. Dagegen erleichtert man das Entweichen der Salzsäure sehr, wenn man die zu untersuchende Flüssigkeit mit Alkohol versetzt oder mit Gerbstoff fällt. Orfila schreibt hiernach folgendes Untersuchungsverfahren bei Salzsäurevergiftungen vor:

Man sammelt alle flüssigen Contenta der Eingeweide, so wie das etwa durch Erbrechen oder Perforationen Entleerte, untersucht ihre Reaction und legt sie bei Seite, wenn sie sauer reagiren. Die festen Contenta, so wie den Oesophagus, den Magen und die Därme (welche man in Stücken schneidet) kocht man in einer Retorte mit destillirtem W. 5 — 6 Stunden lang unter stetem Ersatze des verdampfenden Wassers, wobei man das Uebergehende in einer Vorlage sammelt. Das Destillat wird in der Regel keine Salzs. enthalten. Man vereinigt nun das Decoct mit den flüssigen oben erwähnten Substanzen, fällt Alles durch concentr. Gerbstofflösung, bis keine Trübung mehr entsteht, lässt absetzen, filtrirt, bringt dann die ziemlich klare röthlichgelbe Flüssigkeit in eine grosse Retorte, deren Recipient sehr kalt gehalten wird und destillirt bei 100°. Die ersten $^{19}/_{20}$ des Destillats sind in den meisten Fällen ganz frei von Salzsäure, obgleich sie nicht selten schwach sauer reagiren. Man thut sie bei Seite und destillirt nun weiter bis fast zur Trockne, aber mit Vorsicht. Das nun erhaltene Destillat enthält unzweifelhaft Salzsäure, wenn welche vorhanden war. Der Niederschlag mit salpeters. Silber vermehrt sich in der Regel, wenn man das Destillat einige Zeit mit Salpeters. kocht, wobei zugleich das etwa durch organische Substanz reducirte Silber wieder aufgelöst, also das Resultat reiner wird. — Es ist indessen nicht zu leugnen, dass selbst in dem Falle, wo das Destillat sauer reagirt und Chlorsilber giebt, das Vorhandensein freier Salzs. zwar sehr wahrscheinlich, aber doch nicht ganz gewiss ist, da die saure Reaction von einer andern freien Säure herrühren kann, das Chlorsilber aber von flüchtigen, neutralen Chlorverbindungen. Ja selbst bei saurer Reaction wird man, bei dem erwiesenen Vorkommen freier Salzsäure im Magen (zuweilen in nicht ganz kleiner Menge) nur aus einer sehr grossen Menge des Präcipitats und in Vergleichung mit den anatomisch-pathologischen Ergebnissen und den dem Tode vorhergegangenen Krankheitserscheinungen auf eine Vergiftung mit

Digitized by Google

Salzsäure schliessen dürfen. (*Annal. d'Hygiène* 1842. *Oct. pag.* 317—347.)

Kleinere Mittheilungen.

Zinnsäure. Frémy hat vorläufige Notizen über eine Untersuchung gegeben, durch die er zeigt, dass das sogenannte Zinnoxyd nie Basis ist. Die Verbindungen mit Säuren sind Doppelsäuren. Beide Modificationen des Zinnoxyds sind verschiedene Säuren und der Verf. nennt die aus Zinnchlorid erhaltene Metazinnsäure. Letztere enthält mehr Wasser und ist daher leicht in die gewöhnliche Zinnsäure überzuführen. Zinnsaure und metazinnsaure Salze unterscheiden sich durch die Menge der Basis; sie schliessen sich den phosphors. Salzen auch insofern ganz an, als zinnsaure Salze, mit Ueberschuss von Basis erhitzt, in metazinnsaure übergehen. Die metazinnsauren Salze der Alkalien krystallisiren sehr schön. Wenn man Zinnsäure in der Kälte mit Zinnchlorür behandelt, wird sie orangegelb und verwandelt sich in eine dem chromsauren Chromoxyd u. s. w. analoge Mittelstufe, zinnsaures Zinnoxydul. (*Comptes rendus* 1842. *pr. Sém. S.* 444.)

Cyanoil nennt Rossignon ein sich bei Gährung der Mandelrückstände, der Oelkuchen, mancher Früchte, z. B. der Kirschen, bildendes Oel, welches häufig mit Blausäure und Bittermandelöl verwechselt worden ist. Um es zu erhalten, lässt man Mandelkuchen gähren und erhitzt die gegohrne Masse mit Kalilauge. Das Cyanoil scheidet sich in Tropfen aus, die man durch Chlorwasser und Destillation mit Kali leicht von etwa anhängendem Bittermandelöl befreien kann. Es ist farblos, riecht durchdringend, bittermandelähnlich, schmeckt scharf. Es ist neutral, in W. unlöslich, mit purpurrother Farbe verbrennlich. Spec. Gew. 1,009. An der Luft verflüchtigt es sich langsam ohne Zersetzung. Es wird nicht zersetzt von Chlor, Brom, Jod und von Kalilauge. Es löst Kampher, Wachs und Fette auf. Mit trockner Salzsäure giebt es Wasser und ein chlorhaltiges Oel. Es enthält 69,42 C, 10,54 H, 7,02 O, 13,02 N. (*Comptes rendus XIII. p.* 551.)

Extractum Tamarindorum. Gauger schlägt statt der *Pulpa Tamarindorum*, welche leicht verdirbt und sich in W. nicht völlig auflöst, folgendes haltbare, ganz auflösliche Extract vor, von dem man ebenfalls aus 10 Pfd. Tamarinde 9 Pfd. erhält, so dass es ganz an die Stelle der *Pulpa* gesetzt, auch wie diese zum *Elect. lenit.* verwendet werden kann: Man befreit die Tamarinden von den Kernen, kocht sie in einer Porzellanschale oder gut verzinntem Kessel eine Viertelstunde lang mit ihrem 3—4fachen Gewichte Wasser, presst das Flüssige ab, laugt den Rückstand im Seihetuche nochmals mit etwas warmem Wasser aus, presst wieder ab, vereinigt alle Flüssigkeiten, lässt sie absetzen, giesst sie klar ab, verdampft sie dann bei gelinder Wärme zur Consistenz des erstarrten rohen Honigs, und setzt dann so viel weissen Zucker zu, dass das Ganze $^9/_{10}$ vom Gewichte der angewendeten Tamarinden beträgt. (*Gauger's Repert.* 1842. *S.* 462.)

Blausäurebildung aus ätherischen Oelen u. Harzen. Nach Sobrero bilden sich bei Behandlung von Terpentinöl, Citronenöl, Birkenöl,

Digitized by Google

Lavendelöl, Bergamottöl, Wachholderöl, Nelkenöl, Camillenöl, Colophonium, Fichtenharz, Mastix, Copal, Galbanum u. s. w. mit schwacher Salpetersäure merkliche Quantitäten Blausäure, u. zwar in um so grösserer Menge, je leichter die Oxydation Statt findet. Die Blausäurebildung beginnt erst, nachdem das Oel sich verdickt und die Säure sich gefärbt hat. (*Journ. de Pharm.* 1842. *p.* 207.)

Draconsäure und Anissäure. Laurent hat kürzlich selbst bestätigt, dass seine Draconsäure mit der von Cahours entdeckten Anissäure, die Nitrodraconsäure mit der Nitroanissäure identisch sein, wie auch Gerhardt bemerkt hat. Es müssen die von Cahours (Centralbl. 1841. S. 681 und 682) gegebenen Formeln $C_{16} H_{14} O_6$ in $C_{16} H_{16} O_6$ und $C_{16} H_{13} N_2 O_{10}$ in $C_{16} H_{14} N_2 O_{10}$ geändert werden. Auch das Anisol wird $= C_{14} H_{16} O_2$. Die Analysen von Cahours sind nicht genau. Dass die kürzliche Angabe von Cahours, man habe Laurent's Analysen corrigiren müssen, um die Identität der Formeln herzustellen, irrig ist, geht aus der Vergleichung beider Arbeiten hervor. — L. bemerkt hierbei, dass das Anisol bei Behandlung mit Salpetersäure eine in Gestalt und Eigenschaften der Nitrophenessäure ganz gleiche Säure, eine der Nitrophenissäure eben so ähnliche Säure, einen neutralen Körper von ganz abweichender Form und eine noch nicht näher bestimmte Säure gebe. (*Comptes rendus XV. p.* 953–955.)

Zusammensetzungsgesetz der fetten Säuren. Dumas bemerkt, dass man die Hydrate der meisten bis jetzt analysirten fetten Säuren namentlich Margarinsäure, Aethalsäure, Myristins., Cocins., Laurostearins., Oenanthylsäure, Caproins., Baldrians., Butters., selbst Essigs. und Ameisensäure als Verbindungen von 4 Atomen Sauerstoff mit Radikalen ansehen könne, in denen C : H = 1 : 2 (oder gleiche Aequivalente), wobei er das fettige Glänzen der wasserfreien essigs. Salze bemerkt. Vermehrt man die Formeln von $C_2 H_4 O_4$ (Ameisensäure) an immer um $C_2 H_4$ bis man $C_{34} H_{68} O_4$ (Margarinsäure) erreicht, so hat man eine Stufenleiter von 17 Stufen (mit immer steigendem Schmelzpunkte), an der aber noch manche Stufe erst zu entdekken ist. (*Comptes rendus XV. p.* 935.)

Runkelrübenfuselöl. Bei Gährung der Runkelrübenmelasse entwickelt sich auch ein Fuselöl, welches nach Gaultier de Claubry im reinsten Zustande dem Kartoffelfuselöle gleich ist. Das rohe Oel, bei der Rectification des aus der Melasse erhaltenen Alkohols gewonnen, riecht durchdringend und schmeckt scharf. Gereinigt ist es $= C_{10} H_{24} O_2$, wie das Kartoffelfuselöl. (*Comptes rendus XV. p.* 171.)

Eisensäure. Frémy hat wieder vorläufige Notizen bekannt gemacht, denen hoffentlich bald die Details folgen werden. Er erhält das Kalisalz theils auf trocknem Wege durch Vermischung rothglühender Eisenfeilspäne mit ihrem doppelten Gewichte gepulverten Salpeters, theils auf nassem Wege durch Behandlung einer conc. Kalilauge, in der Eisenoxydhydrat suspendirt ist, mit Chlorgas. Es bildet sich im letzten Falle nach ihm eine eigne Verbindung, gechlortes Kali (wohl unterchlorigs. Kali, d. Red.), die in der Wärme in Chlorkalium, Sauerstoff und Kali zerfällt und dabei das Eisenoxyd zu Eisensäure oxydirt. Auf ähnlich Art kann man auch eine Kupfersäure

Digitized by Google

erhalten. Die eisensauren Salze werden durch Wärme, org. Substanzen, fein zertheilte Stoffe zersetzt. Die Eisensäure ist = $Fe\,O_3$; eine höhere Säure zu erhalten gelang nicht, dagegen scheint sich bei Einwirkung von Baryumhyperoxyd auf Eisenoxyd eine Mittelstufe zwischen Eisenoxyd und Eisensäure zu bilden*. (*Comptes rendus* 1842. *pr. Sém. S.* 442.)

Birkenöl. Die Birkenrinde giebt durch trockne Destillation einen Theer, aus dem man wieder ein saures, öliges, braungefärbtes Destillat erhält, welches nach Sobrero durch Rectification verschiedene, immer schwerere, weniger flüchtige und stärker gefärbte Oele giebt. Bei 100° destillirt ein offenbar noch gemengtes, stets saures, hellgelbes, angenehm riechendes Oel, dessen Sauerstoffgehalt mit der Dauer der Destillation von 1,05 bis 7,5 p. c. wächst. Durch Waschen mit Kalilauge, Destill. bei 100°, Behandeln des Products mit Kalkwasser, nochmalige Destillation und wiederholte Rectification des Products in einem Kohlensäurestrome erhält man endlich einen farblosen, bei 156° kochendem Kohlenwasserstoff, von terpentinölartigem Geruche, einem spec. Gew. = 0,847 bei 20°, der sich in Alkohol und Aether gut, in Wasser wenig löst, bei — 16° setzt er etwas weisses Stearopten ab. An der Luft wird er unter Sauerstoffabsorption gelb und dick. Nach dem Mittel dreier Analysen enthält er 88,05 C, 11,95 H; das spec. Gew. des Dampfes ist = 5,28. Er ist also dem Terpentinöl isomer. Er absorbirt 32 p. c. Salzsäuregas, ohne eine krystallinische Verbindung zu geben. Durch Behandlung mit Salpeters. wird das Oel verharzt. Bei Anwendung von 8—10 Th. schwacher Salpetersäure in der Siedhitze erhält man zwei negative, mit Basen verbindbare, dem Betulin nicht ähnliche Harze. Es bildet sich dabei auch ein grünes Oel und mit diesem (welches bei 100° verschwindet) geht eine ziemliche Menge (1—2 p. c.) Blausäure über. (*Journ. de Pharm.* 1842. *p.* 207.)

Einwirkung der Schwefelsäure auf Kartoffelfuselöl. Das bei dieser Reaction erhaltene rohe Product besteht nach Gaultier de Claubry aus vier Stoffen: 1) einer bei 96° kochenden, farblosen, bittern, durchdringend riechenden, in Schwefelsäure löslichen Flüssigkeit = $C_{10}\,H_{12}\,O_2$ (Amyl-Aldehyd); 2) einer bei 170° kochenden, farb- und geschmacklosen, angenehm riechenden, in Schwefels. mit rother Farbe löslichen Flüssigkeit = $C_{10}\,H_{12}O$ (Amyl-Aether); 3) einer bei 160° kochenden, unangenehm riechenden, in Schwefels. unlöslichen Flüssigkeit = $C_{10}\,H_{20}$ (Amyl); endlich 4) einer ätherisch riechenden, stark schmeckenden Flüssigkeit in sehr geringer Menge = $C_{10}\,H_{12}\,O_2$, die aber vielleicht nur ein Gemenge von Amyl mit einer andern Verbindung ist. (*Comptes rendus.* XV. *p.* 171.)

---

* Bekanntlich hat Poggendorff (P. Annal. XLIV, p. 378) gefunden, dass, wenn man ein galvanisches Element aus Gusseisen, einem porösen Thongefässe und Platin so construirt, dass das Platin in Salpetersäure, das Eisen in Kalilauge steht, die Kalilauge, nach Schliessung der Kette, sich weinroth und zuletzt braunroth färbt von aufgelöster Eisensäure, deren Bildung vielleicht von einer vorausgegangenen Bildung von Kaliumhyperoxyd abhängt. Schmiedeisen und Stahl geben keine Eisensäure, selbst manches Gusseisen nicht, z. B. schlesisches. Am besten dient das englische Roheisen. Auch ist eine gewisse Intensität des Stroms zu Bildung der Säure erforderlich.

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Hirschfeld.**

Digitized by Google

Pharmaceutisches Central Blatt.

25. Jan. 1843. № 4.

Redaction: Dr. A. Weinlig.

INHALT. Analytische Untersuchungen über die neutralen stickstoffhaltigen Bestandtheile der Organismen, von Dumas & Cahours; nebst einer Apostrophe an Herrn Dumas und Nachschrift von Mulder. — Ueber künstliche Darstellung des Laurineenkamphers und die Zusammensetzung des Salbeiöls, von Rochleder. — Ueber das Atomgewicht des Chlors, Kaliums und Silbers, von Ch. Marignac. — Ueber Fibrin, Albumin, Casein und Kleber, von Bouchardat.

KL. MITTH. Aegyptischer Mumificirungsprocess. — Thermochemische Untersuchungen. — Sehr fettreiches Blut. — Pyrogallussäure. — Dr. Bley, Oberdirector des norddeutschen Apothekervereins.

Analytische Untersuchungen über die neutralen stickstoffhaltigen Bestandtheile der Organismen, von Dumas und Cahours; nebst einer Apostrophe an Herrn Dumas und Nachschrift von Mulder.

Indem wir im Folgenden die Resultate einer Untersuchung von Dumas & Cahours mittheilen, über deren Werth sich z. Th. schon aus früheren Arbeiten Anderer ein Urtheil fällen lässt, können wir nicht umhin einleitend zu bemerken, wie sehr jeder Chemiker sich über die Keckheit und, deutsch gesagt, Unredlichkeit wundern muss, mit der seit einiger Zeit Dumas und einige seiner Anhänger in Frankreich sich die Resultate der durchgreifendsten und werthvollsten Untersuchungen deutscher Chemiker, insbesondere Liebig's, aneignen und dieselben, ohne mit einem Worte des wahren Urhebers zu gedenken, für ihr ursprüngliches Eigenthum ausgeben. So ist diess mit den auf die analytischen Untersuchungen Mulder's, Liebig's und seiner Schüler basirten und vorzugsweise durch Liebig's Scharfsinn ausgebildeten Theorien von der Ernährung der Thiere und Pflanzen geschehen, welche Dumas in seinen physiologischen Vorlesungen und in dem von ihm und Boussingault herrührenden *Essai de Physiologie chimique* für die seinigen ausgiebt, so ist es neuerdings wieder in der Abhandlung über die Constitution der Weinsäure mit

Digitized by Google

Liebig's Theorie der organischen Säuren der Fall gewesen. Es kann dabei natürlich von keinem der Verhältnisse irgend Kundigen nur im Entferntesten an die Entschuldigung der Unwissenheit gedacht werden, und häufig giebt Dumas die Liebig'schen Sätze fast wörtlich wieder. Die gröbste wissenschaftliche Piraterie* liegt also auf der Hand. Oder wird das Verfahren etwa dadurch entschuldigt, dass Dumas zuweilen die entlehnten Sätze auf seine Weise zustutzt und mit phantastischen Zuthaten versieht, oder dass er, wie in der Einleitung zu vorliegender Abhandlung, folgende Zusammenstellung macht:

Die Pflanze

Erzeugt neutrale stickstoffige Körper
- Fette
- Zucker, Stärke und Gummi

Zersetzt Kohlensäure, Wasser, Ammoniaksalze
Entwickelt Sauerstoff
Absorbirt Wärme und Electricität (?)
Ist ein Reductionsapparat und unbeweglich.

Das Thier.

Consumirt neutrale stickstoffige Körper
- Fette
- Stärke, Zucker und Gummi.

Erzeugt Kohlensäure, Wasser, Ammoniaksalze
Absorbirt Sauerstoff
Entwickelt Wärme und Elektricität
Ist ein Oxydationsapparat und beweglich

und dann ganz unschuldig hinzusetzt: *Quoique ces lois se rattachent à un certain nombre de faits ou de principes déjà connus, elles constituent, par leur réunion, un système, que nous avons le droit de considérer comme nouveau.* Mit demselben Rechte könnte man diese ganze Theorie auf Prout zurückführen, der auch schon behauptete, das Thier brauche zur Nahrung nothwendig dreierlei: Fleisch oder dem Analoges, Fett, und Stärke oder Zucker. — Unbegreiflich ist es, dass solches Verfahren nicht von anderen Franzosen selbst, die doch dergleichen an Fremden so streng rügen, als das bezeichnet wird, was es ist. Ein solches Verfahren hat, abgesehen von der Perfidie, die sich immer mehr verbreiten muss, wenn von den Ausgezeichneten das Beispiel gegeben wird, noch den grossen Nachtheil für die Wissenschaft, dass tüchtige Talente aus Eitelkeit sich mit der Repetition längst abgethaner Untersuchungen abgeben, anstatt Neues zu liefern, ja dass sie, um nur etwas Anderes zu bringen, lieber ungenaue Analysen (wahrscheinlich mit nicht sorgfältig gereinigten Substanzen) machen, wie die vorliegende Arbeit zeigt, um nur nicht die Resultate Anderer bestätigen zu müssen. So

* Oder, wie es die Franzosen, wenn sie dergleichen auch unter sich zuweilen ausüben, zu nennen pflegen, Turpinade.

Digitized by Google

geht der wissenschaftliche Ehrgeiz in dem persönlichen unter. Indessen liegt darin doch ein Beweis, dass diese Theorien genial sein müssen, wenn die Sucht, sich als den Urheber derselben gefeiert zu sehen, den berühmtesten der französischen Chemiker zu solchen Schritten verleiten kann.

Wir haben bisher von diesem Unwesen keine Notiz genommen, und die betreffenden Arbeiten von DUMAS, als nur Bekanntes gebend, nicht mitgetheilt. Endlich schien es aber doch an der Zeit, auch in diesen Blättern eine energische Protestation gegen dergleichen Eigenthumsverletzungen aufzunehmen. Herr MULDER hat uns seine Ansichten über diese Angelegenheit in einem Briefe mitgetheilt, den wir zum Schluss der Abhandlung folgen lassen.

Was nun die gegenwärtige Abhandlung anlangt, so werden zuerst wieder die LIEBIG'schen Ansichten ohne Nennung LIEBIG's kurz reproducirt, mit einigen Abweichungen so z. B. die Angabe, dass die Thiere wohl des Fettes auf einige Zeit entbehren können, wenn ihnen dafür nur Stärke oder Zucker geboten wird; dass aber das Fett doch eine sehr merkwürdige Rolle in der Verdauung spiele*. Die Verf. gehen dann über auf Elementaranalysen der stickstoffigen Körper, welche ihnen zunächst gezeigt haben sollen, dass Faserstoff und Eiweiss in der That verschieden und daher die Analysen von MULDER, LIEBIG u. s. w., auf welche sich die Annahme ihrer Identität stützt, falsch sind. Der Unterschied sei zwar sehr klein, aber doch constant. Faserstoff enthalte stets mehr Stickstoff und weniger Kohlenstoff, als Eiweiss. Um sich hier nicht zu irren, müsse man zuerst die Substanzen möglichst trocknen, fein pulverisiren, längere Zeit bei 140° im Vacuo lassen, dann schnell mit heissem Kupferoxyd mengen und rasch verbrennen. Man müsse ferner grössere Quantitäten analysiren, um bei der Stickstoffbestimmung 50—100 Cub. Centim. Gas zu erhalten. Die Verbrennungen wurden mit Kupferoxyd gemacht, zuletzt aber Sauerstoffgas aus chlors. Kali entwickelt, um die Verbrennung zu beendigen und den Apparat von Kohlensäure und Feuchtigkeit zu reinigen.

Faserstoff aus:	Schöpsblut	Kalbsblut	Ochsenblut	Pferdeblut	Hundeblut	dito a**	dito b**	Menschenblut	Roggenmehl
C	52,8	52,5	52,7	52,67	52,74	52,77	52,57	52,78	53,23
H	7,0	7,0	7,0	7,0	6,92	6,95	7,07	6,96	7,01
N	16,5	16,5	16,6	16,63	16,72	16,51	16,55	16,78	16,41
O	23,7	24,0	23,7	23,70	23,62	23,77	23,81	23,48	23,35

* Diejenigen, welche mit Untersuchungen über die Rolle des Fetts beim Verdauungsprocesse beschäftigt sind, z. B. Dr. LEHMANN mögen sich in Acht nehmen.

** Der Hund in a war 2½ Monat nur mit Fleisch, der in b eben so lange nur mit Brot genährt.

Digitized by Google

Wenn man Fibrin lange Zeit mit W. kocht, so geht es unter Entwicklung von Ammoniak in Albumin (53,49 C, 7,09 H, 15,88 N) über. Doch kann man es nicht als Verbindung von Albumin mit Ammoniak ansehn, da es bei Behandlung mit Kali auch ein anderes Protein giebt.

Eiweiss: Das thierische Eiweiss ist stets alkalisch, das pflanzliche selten, jenes ist im Ei und Blutserum fast rein, dieses wurde aus Mehl dargestellt. Das durch Kali von Schwefel befreite Eiweiss ist etwas verändert. Von den früheren Analysen halten die Verf. die von Gay-Lussac und Thénard für die beste, so wie die von Mulder:

Eiweiss aus:	Schafsserum	Ochsenserum	Kalbsserum	Menschenserum	Eiereiweiss	Pflanzeneiweiss
C	53,54	53,40	53,49	53,32	53,37	53,74
H	7,08	7,20	7,27	7,29	7,10	7,10
N	15,82	15,70	15,72	15,70	15,77	15,66
O	23,56	23,70	23,59	23,69	23,76	23,50

Käsestoff. Da dieser in der löslichen Form sehr schwer darzustellen ist, so wurde er vorzüglich in der coagulirten untersucht. Beide Formen sind nur dimorph. Mulder's Analysen sind ganz richtig und die Identität mit Eiweiss in Bezug auf die Zusammensetzung wahr.

Käsestoff aus:	Kuhmilch	Ziegenmilch	Eselsmilch	Schafmilch	Frauenmilch	Blutcasein	Pflanzencasein
C	53,50	53,60	53,66	53,52	53,47	53,75	53,46
H	7,05	7,11	7,14	7,07	7,13	7,09	7,13
N	15,77	15,78	16,00	15,80	15,83	15,87	16,04
O	23,68	23,51	23,20	23,61	23,57	23,29	23,37

Kleber: In dem von Fett befreiten bei 140° getrockneten Kleber fanden die Verf. auch 53,05 C, 7,17 H, 15,94 N. Der Kleber ist noch näher zu studiren; er ist einer der interessantesten Pflanzenstoffe. Vielleicht findet sich eine Getreideart, die ihn reichlicher enthält, als der Weizen.

Protein. Die Verf. stellten sich das Protein ebenfalls mittels Kali dar. Sie fanden, dass das Protein aus Eiweiss und Käsestoff gleich ist, dagegen hat nach ihnen das Protein aus Faserstoff eine andere Zusammensetzung.

Digitized by Google

Protein aus	Käsestoff,	aus Eiweiss.	Aeq.	aus Faserstoff
C	54,29	54,38	48 = 54,44	53,11
H	7,10	7,14	37 = 6,99	7,06
N	15,94	15,92	6 = 15,88	16,78
O	22,67	22,56	15 = 22,69	23,05.

Vitellin nennen die Verf. die albuminöse Substanz des Eigelbs. Man erhält es durch Ausziehung des gekochten und pulverisirten Eigelbs mit Aether im cogulirten Zustande. Die Analysen der Verf. stimmen mit der von Jones überein, wonach das Vitellin sich durch + 3 H_2O vom Eiweiss unterscheidet:

			Aeq.	
C	51,89	51,31	48	51,8
H	7,07	7,37	40	7,1
N	15,02	15,03	6	15,1
O			18	26,0

Legumin. Die Verf. haben gefunden, dass Liebig unrecht hat, wenn er das Legumin mit dem Casein für übereinstimmend hält. Sie stellten das Legumin der Hülsenfrüchte ganz nach Braconnot dar; sie fällten es durch Essigsäure (deren Ueberschuss den Niederschlag wieder auflöst) aus der wässrigen Lösung, wuschen den Niederschlag mit W. aus, trockneten, pulverisirten ihn, erschöpften ihn mit Aether und trockneten ihn dann bei 140° im Vacuo. — Die dem Legumin ganz analoge Substanz der Mandeln, Aprikosen- und Pflaumenkerne erhielten sie durch Maceration der Presskuchen mit Wasser und Behandlung der Lösung wie vorhin. Das auf letztere Art dargestellte Legumin ist sehr rein. In allen Fällen zeigt es dieselbe Zusammensetzung und ist stickstoffreicher, als Casein:

Legumin aus	Linsen	Erbsen	Bohnen	Mandeln	Aprikosenkernen	Pflaumenkernen	Weiss. Senfsamen	
C	50,46	50,53	50,69	50,89	50,72	50,93	50,83	48=50,9
H	6,65	6,91	6,81	6,71	6,65	6,73	6,72	37= 6,5
N	18,19	18,15	17,58	18,83	18,78	18,64	18,58	15=18,5
O	24,70	24,41	24,92	23,57	23,85	23,70	23,87	17=24,1

Das durch Essigsäure frisch gefällte Legumin hat stets Perlmutterglanz, es ist unlöslich in kaltem Alkohol und Aether, kochendem W. und Weingeist, löslich dagegen in kaltem Wasser. Beim Kochen der Lösung coagulirt es. Concentrirte Essigs. wird vom Legumin aufgenommen, und dieses quillt damit auf zu einer in heissem Wasser löslichen Masse. Beim Verdunsten erhält man einen gummigen, in W. löslichen Rückstand von der Zusammensetzung des Legumins (50,66 C, 6,74 H, 18,75 N). Verdünnte Essigs. fällt das L. aus seinen Lösungen, ein Ueberschuss der S. löst den N. sogleich wieder auf; aus der Lösung fällt Ammoniak das L., löst es aber im Ueberschusse eben-

Digitized by Google

falls wieder auf. Verdünnte Salzs. fällt das Legumin; concentrirte Salzs. löst es auf mit schön violetter Färbung. Verdünnte Schwefels. fällt das L., concentrirte löst es langsam mit brauner Farbe auf, ohne ohne dass sich Leimzucker bildet. Verdünnte Salpetersäure fällt das L., concentrirte löst es auf unter Gasentwicklung. Das L. wird auch durch gewöhnliche Phosphorsäure gefällt (Unterschied von Albumin). Aetzkali, Aetznatron und Ammoniak wirken in der Kälte auflösend, ersterer in der Hitze zersetzend unter Ammoniakentwicklung. Auch Baryt- und Kalkwasser wirken bei 100° zersetzend unter Entwicklung von Ammoniak und Bildung löslicher Salze einer neuen Säure. — Durch Lab wird das Legumin vollständig coagulirt, ohne sich zu verändern, da das Coagulum 50,41 C, 6,92 H, 19,00 N, 23,67 O enthielt. — Das Legumin scheint den Verf. ein Gemenge oder eine Verbindung von Casein mit einer andern Flüssigkeit zu sein, welche reicher an Stickstoff ist.

Bouchardat's Gélatine. Bouchardat hat* gezeigt, dass der Blutkuchen beim Kochen mit Wasser an dieses eine dem Leime ähnliche Substanz abgiebt. Das Fibrin würde sich also hier in Eiweiss und Leim trennen, und diess die obigen Differenzen erklären. Indessen ist die Sache nicht so. Die Verf. stellten diese Substanz dar, wobei sie die Ammoniakbildung während des Kochens mit Wasser nicht hindern konnten und eine Substanz erhielten, die zwar von Gerbstoff gefällt wird, aber weder beim Erkalten gelatinirt, noch die Zusammensetzung des Leims hat:

C	47,68	48,15
H	6,77	6,97
N	25,04	14,87
O	30,51	30,01

Die Substanz ist in W. löslich und wird durch Salpetersäure aus der Lösung gefällt; sie enthält noch weniger Stickstoff, als Eiweiss, lässt also eine Erklärung obiger Art nicht zu. Ihre Lösung wird von Alkohol nicht getrübt, von Sublimatlösung gefällt. In Salzs. löst sich die Substanz mit violetter Farbe.

Hierauf folgt nun wieder eine Reihe von Reflexionen, die nur angedeutet werden und auf die wir zurückkommen müssen, wenn das versprochene *Mémoire* von Dumas & Boussingault erschienen sein wird. *(Comptes rendus XV. p.* 976—1000.*)*

Herr G. J. Mulder hat uns in Bezug auf vorstehende Abhandlung folgende Bemerkungen mitgetheilt:

1. Dass er sich über die bedeutenden, von Herrn Dumas bei der Analyse der Thiersubstanzen begangenen Fehler sehr wundert.
2. Dass er auf die ihm von Herrn Dumas gelassene Ehre der Uebereinstimmung einiger seiner schon vor Jahren angestellten Analysen mit fehlerhaften von Herrn Dumas, z. B. des Eiweisses, des Caseins und des Proteins, Verzicht leistet, weil sich keine Uebereinstimmung zwischen beiden Forschungen zeigt.

* In einer weiter unten S. 60 mitzutheilenden Abhandlung.

Digitized by Google

3. Dass sich aus Herrn Dumas eigenen Angaben die Unrichtigkeit seiner Analysen folgern lässt, wenn er sagt: das Protein hat immer dieselbe Zusammensetzung, indem er eine andere Zusammensetzung von Protein des Fibrins angiebt.
4. Dass Herr Dumas sich um nicht weniger als 3 pCt. in der Kohlenstoffbestimmung der durch Bouchardat Gélatine genannten Substanz geirrt hat, welchen Stoff Herr Mulder schon vor 6 Jahren untersuchte (*Natuur en Scheikund. Archiv* 1836 p. 354. Centralbl. 1840 p. 516, Oxyprotein.)
5. Dass diese Substanz, welche er *Tri-Oxyproteine* genannt hat, (*Bulletin de Neerlande* 1839 *p.* 404.), sich immer im Blute befindet, dass sich dieselbe aus dem Protein in den Lungen bildet, sich reichlich im entzündeten Blute zeigt, und einen Hauptbestandtheil der Entzündungshaut des Blutes ausmacht, dass sich dieselbe in grosser Menge während des Kochens mit Wasser bei Zutritt der Luft aus Eiweiss und Faserstoff bildet, endlich, dass man dieselbe bei Zersetzung des Proteinchlorids durch Ammoniak erhält. (S. *Scheikundige Onderzoekingen* D. I.)
6. Dass die meisten der Analysen des Herrn Dumas, wenn sie nicht blos Wiederholungen wären, genauere erfordern würden, mit Berücksichtigung des Raths unsers gemeinschaftlichen Lehrers, Herrn Berzelius (im *Bulletin de Neerlande* 1838. *p.* 107.)
7. Dass er sich nicht um Priorität streitet, sondern dieses denen überlässt, welche sich ein anderes Ziel, als Liebe der Wissenschaft setzen, aber dass er es bedauern muss, dass Herr Dumas seine anerkannten Kräfte verschwendet, um einen mit vieler Mühe verknüpften Theil der Wissenschaft zu verwirren, kindischer Prioritäts-Ehre wegen.

Ueber künstliche Darstellung des Laurineenkamphers und die Zusammensetzung des Salbeiöls, von Rochleder.

Als der Verf. diese Untersuchung anstellte; wusste er noch nicht, dass Gerhardt das Baldrianöl durch Kali in Borneokampher und diesen in Laurineenkampher übergeführt hat (Centralbl. 1842. p. 858), so wie dass Ettling die Erzeugung von Kampher aus Baldrianöl ebenfalls gelungen ist. Er stellte seine Versuche mit Baldrianöl, Terpentinöl und Salbeiöl an.

Das rohe Baldrianöl sowohl, als das durch Kalilauge daraus isolirte indifferente sauerstofffreie Oel geben bei Behandlung mit Salpetersäure Kampher; letzteres giebt dabei nur noch ein wenig gelbes Harz, ersteres dagegen färbt sich erst blau, später gelb, wird dann unter Entwicklung von salpetriger Säure dick, bei fortgesetzter Erwärmung destillirt neben der S. salpetersaurer Kampher als Oel über, der aber von einem scharfen, flüchtigen und einem gelben, in Kalilauge mit rother Farbe löslichen, minder flüchtigen Körper begleitet

Digitized by Google

ist. In der Salpeters. bleibt ein klebendes, aromatisches gelbes Harz. Kleesäure bildet sich nicht; wahrscheinlich hat Bonastre Kamphers, die sich bei verlängerter Einwirkung bildet, dafür gehalten. — Der salpetersaure Kampher trennt sich durch Schütteln mit viel Wasser von der Salpeters., wird mit Kalilösung gewaschen, zwischen Fliesspapier ausgepresst, dann über conc. Kalilauge destillirt, in Alkohol gelöst, durch W. gefällt, zwischen Fliesspapier getrocknet, endlich mit frisch geschmolzenem und gepulvertem Chlorkalium gemengt und sublimirt. Das Product enthielt 78,84 C, 10,44 H, 10,72 O, war also reiner Kampher.

Terpentinöl liefert bei Behandlung mit Salpeters. keine Spur von Kampher.

Dagegen bildete sich bei Oxydation des Salbeiöls mit Salpeters. ziemlich viel Kampher.

Das Salbeiöl ist ein Gemenge verschiedener Oele. Ein acht Jahre altes, aus im Herbste gesammelten Pflanzen bereitetes und in wohl verschlossenen, aber nicht ganz gefüllten Flaschen aufbewahrtes Oel wurde dest., wobei es sich allmälig braun färbte. Das erste bei 135° überdestillirende Zehntel wurde über Chlorcalcium im Oelbade bei 128—130° rectificirt. Die ersten drei Viertheile waren farblos und rochen kampherartig, sie enthielten 80,25 C, 10,91 H, 8,84 O = C_{12} $H_{20}O$. — Es wurden nun $^3/_4$ des achtjährigen Oeles bei 130 — 140° abdestillirt, über Chlorcalcium getrocknet und bei 96—105° rectificirt; die letzten übergehenden Tropfen enthielten 77,97 C, 10,69 H, 11,34 O = C_{18} H_{30} O_2 (dieselbe Formel fand Voelckel für den minder flüchtigen Theil des Wurmsamenöls. — Zweijähriges Salbeiöl wurde bis 160° destillirt; die ersten bei 150° übergehenden Tropfen der zweiten Hälfte des Destillats enthielten, getrocknet und rectificirt, 78,33 C, 10,64 H, 11,03 O = C_{18} H_{30} O_2. Von dem zweijährigen Oele wurden $^3/_4$ bei 130—145° abdestillirt und der stark gebräunte Rückstand mit Wasser destillirt. Es ging ein schwach gelbes, nach Salbei riechendes Oel über, welches 80,64 C, 10,95 H, 8,41 O enthielt = C_{12} $H_{20}O$. — Eine Portion des achtjährigen Oeles wurde nun mit Kalihydrat in grossem Ueberschusse stehen gelassen und dann destillirt. Als die Temperatur bis zum Schmelzen des Kalihydrats gestiegen war, entwickelte sich Wasserstoffgas und es ging ein farbloses, brennend riechendes Oel über, welches 82,65 C, 12,52 H, 4,83 O enthielt = C_{22} $H_{40}O$. Der bräunlich gefärbte Kalirückstand hatte Kohlensäure aufgenommen. — Zweijähriges Oel wurde mit wenig Kalihydrat destillirt; das erste, ohne Gasentwicklung übergehende farblose Oel enthielt 84,4 C, 11,87 H, 3,73 O = C_{30} $H_{50}O$, eine spätere Portion gab 83,17 C, 11,26 H, 5,57 O = C_{60} H_{100} O_3, zuletzt erschien unter Wasserstoffgasentwicklung ein brennend riechendes Oel, welches 78,67 C, 11,50 H, 9,83 O enthielt = C_{22} H_{40} O_2. — Man kann also wohl, wenn man von den durch Einwirkung des Kali offenbar veränderten letzten Destillaten absieht, das Salbeiöl ansehen als C_6 H_{10}, verbunden mit einer veränderlichen Sauerstoffmenge.

Digitized by Google

Behandelt man Salbeiöl mit kalter conc. Salpeters., so wird es braunroth, erhitzt sich sehr, entwickelt viel Gas und verwandelt sich in eine rothe Harzmasse. Destillirt man diese mit W., so erhält man einen mit einem Oele verunreinigten Kampher und ein gelbrothes brüchiges Harz. — Erhitzt man dagegen conc. rauchende Salpeters, in einem geräumigen Gefässe zum Sieden und setzt Salbeiöl tropfenweis zu, so entwickelt sich reichlich ein Gemenge von Kohlens. und Stickstoffoxyd, das Oel löst sich mit rothgelber Farbe auf. Verdünnt man die Lösung mit ihrem 4fachen Vol. W. und erhitzt die milchige Flüssigkeit zum Sieden, wobei man die Dämpfe durch eine kalt gehaltene Röhre streichen lässt, so setzt sich an den Röhrenwänden Kampher ab, der, ganz wie der aus Baldrianöl dargestellte Kampher gereinigt, 79,15 C, 10,37 H, 10,48 O enthält, also reiner Kampher ist.

Das kohlenwasserstoffige Radikal des Salbeiöls C_{12} H_{20} kann in das Radikal des Kamphers C_{10} H_{16} übergehen, wenn es 2 C und 4 H abgiebt, die sich unter Entwicklung von salpetriger S. mit dem Sauerstoffe der Salpeters. zu Kohlens. und Wasser vereinigen. *(Ann. der Ch. und Pharm. XLIV. p. 1—10.)*

Ueber das Atomgewicht des Chlors, Kaliums und Silbers, von Ch. Marignac.

Als der Verf. die Zusammensetzung der Salzs. dadurch zu bestimmen suchte, dass er Salzsäuregas über rothglühendes Kupferoxyd leitete und das gebildete Wasser wog, erhielt er in drei Versuchen genau die Zahl 450 für das Aequivalent des Chlors. Dieses auffallende Resultat veranlasste ihn zu einer ausführlichen Untersuchung, deren erster, hier vorliegender Theil eine Wiederholung der Versuche von Berzelius enthält und die Resultate desselben fast vollkommen bestätigt. Die Untersuchung von Berzelius umfasst bekanntlich drei Bestimmungen, nämlich die Bestimmung des Aequivalents für Chlorkalium aus dem Sauerstoffverluste des chlors. Kalis, die Bestimmung des Aequivalents für Chlorsilber und endlich die Analyse des Chlorsilbers.

1) Reines chlors. Kali des Handels wurde mehrmals umkrystallisirt, das Product jeder Krystallisation analysirt und durch die völlige Uebereinstimmung der Resultate die Ueberzeugung der vollkommenen Reinheit gewonnen. Das Erhitzen des Salzes wurde in einem Ballon von unschmelzbarem Glase vorgenommen. Der Hals des Ballons war nahe am Bauche des letzteren in einen rechten Winkel gebogen, sodann über der Biegung ein wenig ausgezogen, um ihn an dieser Stelle enger zu machen. Der übrige sechs bis acht Zoll lange Theil des Halses (vom engeren Theile bis zur Mündung) war mit Asbest angefüllt, der vorher mit Salpetersäure behandelt und geglüht worden war. Dieser Asbest bildete so ein poröses Gewebe, in welchem das Sauerstoffgas das mitgerissene Pulver von chlorsaurem Kali absetzte.

Digitized by Google

Man sieht in der That während des Erhitzens das Pulver sich bis auf eine Länge von einem halben oder höchstens einem Zoll auf dem Asbest absetzen. Bei den letzten Versuchen, wo es gelang, das analysirte Salz vollkommen zu trocknen, nahm eine Uförmig gebogene und mit schwefelsäurehaltigem Bimsstein gefüllte Röhre, durch welche das Sauerstoffgas streichen musste, nicht an Gewicht zu.

Es war wichtig zu wissen, ob der beim Erhitzen des chlorsauren Kalis entbundene Sauerstoff frei von Chlor sei. Bei jeder Probe, insbesondere gegen das Ende der Operation, fand sich eine kleine, wenn auch nicht bestimmbare, doch eine merkbare Quantität Chlor.

Der Ballon, in welchem das Erhitzen Statt finden soll, ist vermittelst eines Ringes von Caoutschouc mit einem Hahne versehen. Der Ring ist vermittelst eines Kupferdrahtes befestigt. Der Ballon wird nach dem Auspumpen gewogen. Der Hahn wird sodann hinweggenommen und das chlorsaure Salz, nachdem es mehrere Sage hindurch bei 100° getrocknet und in ein höchst feines Pulver verwandelt worden ist, in den Ballon gebracht. Der Hahn wird nun wieder daran befestigt, mit einer Luftpumpe verbunden, der Bauch des Ballons in ein Oelbad getaucht und während beinahe zwei Stunden bei einer Temperatur von 200° bis 250° erhalten; der Ballon wird so mehrmals luftleer gemacht und wieder mit trockener Luft gefüllt, wobei das Salz vollständig getrocknet wird. Der Ballon wird sodann von Neuem gewogen, nachdem man ihn zuvor luftleer gepumpt hat. Der Hahn wird wieder hinweggenommen und der Hals des Ballons bis zur Stelle, wo er ausgezogen wurde, mit noch rothglühendem Asbest gefüllt, der Hahn sogleich wieder aufgesetzt, evacuirt und gewogen. Nach dem Erhitzen wird nochmals evacuirt und der Ballon gewogen. Man hat auf diese Weise viermal zu wiegen; der Unterschied der beiden ersten Gewichte giebt das Gewicht des chlorsauren Kalis; der Unterschied der beiden letzteren das des Sauerstoffs. Wird dabei Wasser entbunden, so muss es sowohl von chlorsauren Kali als vom Sauerstoff abgezogen werden.

Es ist leicht, sich zu versichern, ob sich Wasser dabei entbindet. Man kann in der That das chlorsaure Kali vollständig schmelzen, ohne dass sich Gas entwickelt; ist eine Spur von Feuchtigkeit vorhanden, so setzt sie sich an den Wänden des Halses ab und wird vom Sauerstoffstrome sodann mit fortgerissen. Um dieses Wasser aufzufangen und zu wiegen, bringt man an den Hahn des Ballons zwei Uförmige Röhren an, die mit schwefelsäurehaltigem Bimsstein gefüllt sind. Die erste wird gewogen, die zweite dient blos, um die atmosphärische Luft abzuhalten. Ehe man die erste Röhre wiegt, muss man einen Strom von trockner Luft durchstreichen lassen, um den Sauerstoff zu verjagen.

Bei den ersten Versuchen wurde in der That ein wenig Wasser entbunden, und in der ersten Röhre aufgefangen; als man aber später die Vorsicht gebrauchte, das Salz in ein sehr feines Pulver zu verwandeln und es in einem Oelbade lange genug bei einer Temperatur

Digitized by Google

von nahe 250° zu erhalten, so bemerkte man beim ersten Augenblicke der Schmelzung des Salzes am Halse der Retorte keinen Dampf mehr.

Der Apparat endigte in einer gebogenen Röhre, die einen halben Zoll in Wasser tauchte, um die Geschwindigkeit der Entwicklung beurtheilen zu können. Man erhitzte den Ballon mit Kohlenfeuer, das mit vieler Vorsicht geleitet werden muss. Der Ballon war mit dem Salze bis zur Hälfte angefüllt, so dass es bei einer mässigen Aufwallung nicht in den Hals der Retorte steigen konnte. Man gelangt bei einiger Gewohnheit leicht dahin, die Entbindung des Sauerstoffs bis zu Ende der Operation sehr regelmässig zu machen. Sobald man sie beendigt sieht, füllt man den Ofen mit Kohlen, so dass nicht allein der Bauch, sondern auch die Hälfte des Halses der Retorte bedeckt wird, damit auch das chlorsaure Kali, das sich während der Operation auf den Asbest abgesetzt hat, zersetzt wird. Einige Schirme verhüten übrigens, dass die Hitze sich dem Kautschuk, das den Hahn mit dem Ballon verbindet, mittheilt. Man steigert die Hitze bis zum deutlichen Rothglühen. Die Operation endigt sehr gut; die Sauerstoffentwicklung hört gänzlich auf. Man muss sich nur Kolben von gutem Glas verschaffen.

Die Sauerstoffmenge betrug im Mittel von 6 sehr nahe übereinstimmenden Versuchen (die grösste Differenz ist = 0,05 p. c.) 39,161 p. c., woraus sich das Aequivalent des Chlorkaliums = 932,14 ergiebt.

Auf ganz gleiche Weise wurden 6 Versuche mit überchlorsaurem Kali angestellt, welches im Mittel 46,174 p. c. Sauerstoff entwickelte, woraus das Aequivalent des Chlorkaliums = 932,577. Das angewendete überchlors. Kali hinterliess ein in W. nicht ganz vollständig lösliches Chlorkalium; der Rückstand war eine Spur von Eisenoxyd. Man kochte daher das überchlors. Kali mit metall. Eisen und krystallisirte es mehrmals um. Das so gereinigte Salz verlor 46,187 p. c. Sauerstoff, woraus sich für Chlorkalium dasselbe Aequivalent = 932,14 ergiebt, welches aus dem chlors. Kali gefunden wurde.

2) Der Verf. hat das aus dem reinsten chlors. Kali durch Glühen dargestellte und sorgfältig trocken erhaltene Chlorkalium zweimal durch salpeters. Silber zersetzt. Das erhaltene Chlorsilber wurde gesammelt in einer 2 Centim. weiten, unten ausgezogenen Glasröhre; die klumpige Beschaffenheit des Niederschlags gestattet das Filtriren auf diese Weise sehr gut; man wäscht mit salpetersäurehaltigem W. aus, wobei man die Röhre mit schwarzem Papier umwickelt. Nach dem Auswaschen bringt man die Glasröhre in eine weitere Metallröhre u. trocknet im Oelbade. 100 Th. Chlorkalium gaben in 2 Versuchen 192,33 und 192,34 Chlorsilber; corrigirt man die Wägungen durch Hinzufügung der verdrängten Luft, wobei das spec. Gew. des Chlorkaliums = 1,92, das des Chlorsilbers = 5,5 und das Gew. eines Cubikcent, Luft = 0,0012 Grm, angenommen wird, so erhält man 192,26 Chlorsilber auf 100 Chlorkalium. Das Aequivalent des Chlorsilbers ist hiernach = 1792,13

Digitized by Google

3) Reines Silber wurde in Salpeters. gelöst, durch reine Salzs. gefällt und der Chlorsilberniederschlag nach Verdünnung der Flüssigkeit und gehörigem Absetzen getrennt, dann getrocknet, geschmolzen und gewogen. 100 Silber gaben 132,74 Chlorsilber (bereits corrigirtes Resultat). Das Aequivalent des Chlors ist dann, wenn Chlorsilber = 1792,13 offenbar = 442,13. Man hätte also für Chlor 442,13; für Silber 1350; für Kalium 490; Zahlen, welche sich nur sehr wenig von den durch Berzelius gefundenen entfernen. *(Ann. der Chem. und Pharm. XLIV. S. 11—25.)*

Ueber Fibrin, Albumin, Casein und Kleber, von Bouchardat.

Fibrin. Das gehörig ausgewaschene Entzündungshäutchen des Blutes wurde bisher nur für fetthaltiges feuchtes Fibrin gehalten. Wahrscheinlich ist es aber weit zusammengesetzter. Der Verf. glaubt namentlich, dass es Leim enthalte (vergl. darüber Dumas & Cahours in dem letzten Stücke). Er stützt sich dabei auf folgenden Versuch: Wenn man das feuchte Häutchen mit dem 3—4fachen Gewichte Wasser bis auf die Hälfte einkocht und das kochende Decoct durchseiht, so erhält man bei gehörigem Erkalten entweder eine dicke Flüssigkeit oder selbst eine ganz consistente Gallerte. Man kann diese Gallerte in gelinder Wärme von Neuem flüssig machen. Versetzt man diese Flüssigkeit vorsichtig mit Salpetersäure, so entsteht kein Niederschlag oder eine kaum merkliche Trübung; wenn man dagegen eine Auflösung von Quecksilberchlorid oder von Gerbstoff hinzufügt, so bildet sich sogleich ein reichlicher, flockiger Niederschlag; leitet man Chlor hinein, so bemerkt man ebenfalls die Bildung reichlicher Flocken.

Ausser dem Leim enthält das von Fett befreite Fibrin noch zwei andere Substanzen. Bringt man feuchtes Fibrin in Wasser, welches 0,05 p. c. Salzsäure enthält, so schwillt es sogleich auf und verwandelt sich in eine Anhäufung von gallertartigen, sehr voluminösen Flocken; bei fortgesetzter Maceration zerreissen die strotzenden Bläschen, der grösste Theil des Fibrins löst sich auf, es bleibt aber immer eine Quantität eines Products zurück, das durch einen Ueberschuss des Auflösungsmittels nicht angegriffen wird und das ausser Fett aus einer Substanz besteht, die mit der Materie identisch zu sein scheint, welche die Grundlage der Epidermis ausmacht. Das Verhältniss dieses *Epidermose* ist ziemlich gering.

Der Antheil des Fibrins, der durch angesäuertes Wasser so leicht aufgelöst wird, macht den wesentlichen Bestandtheil der verbreitetsten stickstoffhaltigen Materien, des Albumins der Eier, des Blutes, des Caseins und endlich des Hauptbestandtheils des rohen Getreideklebers aus.

Digitized by Google

Die saure Auflösung des Fibrins röthet kaum das Lakmuspapier; durch überschüssige Salz- und Salpetersäure etc. wird sie reichlich gefällt, ein grosser Ueberschuss an Säure löst den entstandenen Niederschlag wieder auf. In der Wärme trübt sie sich und setzt leichte Flocken ab, es wird aber nicht alles gefällt, der grösste Theil bleibt bei vorsichtigem Verdampfen der Flüssigkeiten in dünnen, durchsichtigen, biegsamen, schwach gefärbten Häutchen zurück. Die saure Fibrinlösung wird ferner durch Quecksilberchlorid, Blutlaugensalz und Gerbstoff gefällt. In dem Biot'schen Apparate lenkt sie die Strahlen des polarisirten Lichtes links ab; die Rotation ist aber immer nur unbeträchtlich, selbst in einer sehr langen Röhre. Der neben dem Leim in dem Fibrin enthaltene lösliche Bestandtheil ist identisch mit dem Hauptbestandtheile des Albumins der Eier. Die saure Auflösung enthält nicht allein dieses *Albuminose*, sondern auch Leim, da letzterer in der nämlichen verdünnten Säure löslich ist, wie ein Versuch mit Hausenblase leicht darthut.

Legt man trockene Hausenblase in mit 0,05 p. c. Salzsäure angesäuertes Wasser, und erwärmt das Ganze auf ungefähr 20°, so schwillt sie auf, zertheilt sich und löst sich zum grössten Theil. Filtrirt man nach 12stündiger Einwirkung ab, so hat man eine Auflösung, die beim Erkalten um einige Grade zu einer ganz durchsichtigen, kaum sauer schmeckenden, consistenten Gallerte gesteht. Dieser Versuch zeigt, dass in dem rohen, in schwach angesäuertem W. löslichen Fibrin zwei Materien, Leim und Albuminose, vorhanden sind.

In verdünnten Auflösungen, die nur 0,05 p. c. von Milchsäure, Essigsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure und Phosphorsäure enthalten, schwillt das Fibrin, gerade wie in der Salzsäure auf, und löst sich zum Theil; die Auflösung geht aber schneller und vollkommener mit Salzsäure, als mit den andern sauren Flüssigkeiten vor sich.

Kleber. — Wenn man Getreidekleber in Wasser bringt, das 0,05—0,2 p. c. Salzsäure enthält, so zertheilt er sich, löst sich nach und nach und man erhält beim Filtriren eine klare Flüssigkeit, die sich gerade wie die saure Auflösung von Albuminose verhält. Sie trübt sich ebenfalls beim Kochen, wird durch Salz- und Salpetersäure u. s. w. gefällt, der Niederschlag löst sich in einem grossen Ueberschusse der nämlichen Säuren wieder auf. Sie wird ferner durch Quecksilberchlorid, durch Blutlaugensalz und durch alle Körper gefällt, die auch das Albumin niederschlagen.

Albumin des Blutes und der Eier. — Vertheilt man Blutserum in salzsäurehaltigem Wasser, so erhält man eine Auflösung, die absolut wie die saure Lösung des Albuminose aus Fibrin sich verhält und auf das polarisirte Licht die nämliche Ablenkung nach links ausübt, wie Biot beobachtet hat. Eiweiss aus Eiern scheidet, in angesäuertem Wasser vertheilt, Häute ab, die von diesem Lösungsmittel nicht mehr angegriffen werden; es löst sich das Albuminose oder die reine Eiweissmaterie auf.

Casein. — Von geronnener Milch wurde, nach 48stündiger

Digitized by Google

Aufbewahrung, sorgfältig der Rahm abgenommen; der Käsestoff wurde auf ein Filter geworfen, und mit kaltem Wasser vollkommen ausgewaschen; er wurde nun noch feucht in Wasser vertheilt, das ein halb Tausendtel Salzsäure enthielt. Nach einigen Stunden war aller Käsestoff aufgelöst, indem nur einige Spuren von fetten Materien zurück blieben, welche die Flüssigkeit trübten. Durch Filtration wurde eine klare, schwachsaure Flüssigkeit erhalten, welche alle Eigenschaften einer Auflösung von Albuminose hatte.

Die wichtigsten Schlüsse, die sich aus vorstehenden Beobachtungen ergeben, sind folgende:

1. Das von fetten Materien befreite Fibrin besteht aus 3 Stoffen in wechselnden Verhältnissen: aus einer mit dem reinen, nicht coagulirten Albumin identischen Materie, ***Albuminose.*** Dieses flüssige Albuminose ist in dem Netze eines Gewebes enthalten, das aus Leim und einem Stoffe zusammen gesetzt ist, der alle Eigenschaften der Epidermisbildung hat und welchen B. aus diesem Grunde ***Epidermose*** nennt.

2. Der Hauptbestandtheil des Albumins aus Eiern, aus dem Serum des Bluts, aus dem Kleber der Cerealien und dem Käse der Thiermilch ist immer identisch; es ist das Albuminose, gemengt oder verbunden mit erdigen Materien, phosphorsaurem Kalk und Bittererde, so wie mit alkalischen Salzen und fetten Substanzen, welche seine wesentlichen Eigenschaften maskiren. Zersetzt man durch eine wirklich unbestimmbare Menge Säure diese lose Verbindung, so besitzt alsdann die Auflösung des Albuminose ein ganz gleiches chemisches und physikalisches Verhalten. ***(Comptes rendus XIV. p. 962.)***

Kleinere Mittheilungen.

Aegyptischer Mumificirungsprocess. Cormack hat behauptet, das Wesentliche bei der Mumificirung der Aegyptier liege in der Trocknung des Leichnams, und in der nachherigen Erhitzung desselben bis zu einem solchen Grade, dass die in den Leib gebrachten vegetabilischen Substanzen Kreosot entwickelten, welches den ganzen Körper durchdrang. Auch Rouyer erklärt den Umstand, dass Rouelle durch Destillation des Inhalts einer Mumie freie Säure erhielt, auf ähnliche Art und ist der Ansicht, dass man die Mumien stets einer starken Hitze ausgesetzt habe. Die Versuche, welche Johnson mit einer neulich zu Shrewsbury geöffneten Mumie anstellte, bestätigen diese Ansichten. Zuerst nämlich war die ganze Mumie in einem halbverkohlten Zustande, so dass sie einer Temperatur von mindestens 300° F. ausgesetzt gewesen sein muss; ferner ergab sich, dass die einhüllenden Binden durch eine dem harzigen Extractivstoffe des Russes u. s. w. ähnliche Substanz gelb gefärbt waren, und dass sie an Wasser freie Essigsäure und essigsaures Natron abgaben, letzteres offenbar auf Kosten des kohlensauren Natrons entstanden, womit man die Mumien zu bestreuen pflegte, wie auch Granville und Ure nachgewiesen haben. Man kann offenbar diese Resultate nur aus einer Erhitzung oder einer Art von Räucherung der Mumie erklären. (***Chemical Gazette*** **1842.** ***Dec. p.*** **62.)**

Digitized by Google

Thermochemische Untersuchungen hat auch GRAHAM angestellt. Nach einer Mittheilung, die er am 1. November v. J. in der Sitzung der Londner chemischen Gesellschaft machte, hat er zunächst mit Schwefelsäure gearbeitet. Er mischte das conc. Vitriolöl mit Wasser in einem geräumigen Platintiegel und beobachtete die Temperaturerhöhung, wobei er solche Quantitäten von Wasser anwendete, dass die Aenderung der specifischen Wärme nur einen unmerklichen Einfluss hatte. Das Thermometer hatte eine sehr kleine Kugel und war sehr empfindlich. Es fand sich, dass, wenn einmal das Hydrat SO_3, 2 HO gebildet ist, die Hydratation allemal von 2 zu 2 Atomen fortschreitet. Selbst wenn die Säure schon 50 Atome W. gebunden hat, wird noch etwas Wärme ($^1/_{10}$ Grad) bei weiterer Verdünnung entwickelt. — Es wurde ferner die Wärme bestimmt, welche die Sulphate der Magnesiareihe, also schwefelsaures Kupferoxyd u. s. w. bei ihrer Auflösung entwikkeln. Man fand, dass die relative Wärmeentwicklung bei Verbindung gleicher Quantitäten der folgenden Verbindungen mit gleichen Quantitäten Wasser folgende ist: Schwefels. Kupfer 3,74, schwefels. Wasser 3,86, schwefels. Zink 4,2, schwefels. Magnesia 4,26. (*Chemic. Gazette* 1842. *Dec. p.* 81.)

Sehr fettreiches Blut. ROESCH fand in dem Blute, welches einem 23jährigen, an entzündlicher Reizung des Magens, Darmkanals, der Leber und der Bronchien, starkem Fieber und wahrscheinlich Tuberkeln der rechten Lunge leidenden Manne durch Aderlass entzogen war, sehr viel Fett. Das Blut coagulirte schnell, der Kuchen war weich, oben hell- unten dunkelroth, das Serum ganz milchig. Beim Stehen schied dieses schwach alkalisch reagirende Serum von 1,027 spec. Gew. eine dünne gelbliche Rahmschicht ab. $^1/_2$ Unze des Serums gab durch Schütteln mit Aether an diesen 12 Gr. eines butterartigen Fettes ab. Das so vom Fett befreite, fast klare Serum gab einen Abdampfungsrückstand von $15^1/_2$ Gran, aus dem Alkohol $4^1/_2$ Gran Osmazom und Salze auszog, während 11 Gr. coagulirtes Eiweiss (und Faserstoff) nebst den übrigen Salzen zurückblieb. — Ein Fettgehalt des Serums von 5 p. c. ist gewiss ein sehr seltner. — Im spätern Verlaufe der Krankheit, an der der Kranke starb, zeigte sich auch auf dem Urine eine Fetthaut. — Als Quelle des Fettgehalts sieht der Verf. an: übermässigen Fettgehalt des Chylus (bedingt durch die Ernährungs- und Lebensweise des Kranken), unvollkommene Verwandlung des Chylus in Blut nebst gehinderter Ausscheidung des Fettes durch die Leber (Folge des Lungen- und Unterleibsleidens), endlich Absorption des Fettes im Zellgewebe (wegen Abnahme der Ernährung). (*Häser's Archiv p.* 201—210.)

Pyrogallussäure. Nach STENHOUSE erhält man diese Säure am besten, wenn man Galläpfel mit kaltem Wasser auszieht, die Lösung zu völliger Trockenheit abdampft und den Rückstand bei 400° F. in einem ähnlichen Apparate sublimirt, wie er zu Darstellnng der Benzoësäure angewendet wird. Die so erhaltene S. bildet rein weisse Nadeln u. Blätter, welche bitter schmekken, Lakmus nicht röthen, schwefels. Eisenoxydullösung tief blau, Eisenoxydlösungen gelb oder roth färben, ohne N. Kalkmilch wird von der Säure erst schön purpurroth, dann dunkelbraun, endlich schwarz gefärbt. Die sublimirte S. ist der aus W. krystallisirten gleich zusammengesetzt, nämlich $C_8\ H_4\ O_4$ (nach BERZELIUS $C_6H_3O_3$), denn das Atomgew. ergiebt sich aus dem Bleisalze

Digitized by Google

zu 1044. Campbell ist in Liebig's Laboratorium zu denselben Resultaten gekommen. Mit Alkalien verbindet sich die Säure nicht, wird aber braun durch Sauerstoffabsorption. (*Chemical Gazette* 1842. *Dec. p.* 81.)

Allgemeine pharmaceutische Angelegenheit.

Dr. Bley, Oberdirector des norddeutschen Apothekervereins. In einer am 17. December v. J. abgehaltenen Versammlung der Directoren und Vicedirectoren des Apothekervereins in Norddeutschland ist Herr Dr. Bley in Bernburg an die Stelle des verstorbenen Brandes zum Oberdirector des Vereins ernannt worden, und hat zugleich die Redaction des Archivs der Pharmacie in Gemeinschaft mit Wackenroder übernommen, so dass zu hoffen ist, die Geschäfte des Vereines werden durch den betrübenden Todesfall in keiner Weise eine Störung erfahren.

Anzeiger.

Die Gebühren für die Zeile oder deren Raum sind 2 Ngr. — Alle angezeigten Bücher sind durch ***Leopold Voss*** in ***Leipzig*** zu beziehen.

So eben ist erschienen:

Polytechnisches Central-Blatt.

Herausgegeben

von

Dr. J. A. Hülsse und ***Dr. A. Weinlig.***

1843. 1. Heft.

Neue Folge. I. Band. 1. Heft.

Mit 1 lithogr. Tafel.

Das Journal wird von jetzt an in 24 Heften erscheinen, deren 12 einen mit besonderm Register zu versehenden Band bilden. Format, Druck und Preis sind sich gleich geblieben. Der Jahrgang kostet n. 5 Rt. Die Redaction hat Einleitungen getroffen, tüchtige **Originalmittheilungen** von der entsprechenden Kürze künftig in grösserer Zahl bringen zu können; mit zusammenstellenden übersichtlichen Artikeln wird von Zeit zu Zeit fortgefahren und die **Chronik der Eisenbahnen** fortgesetzt werden.

Die Ausgabe der Hefte erfolgt je den 1. und 15. jedes Monats.

Leipzig, Januar 1843.

Weidmann'sche Buchhandlung.

Annonce.

Hiermit zeige ich ergebenst an, dass die Besetzung vacanter Apothekergehülfenstellen ganz in der bisherigen Weise, in dem Interesse der Betheiligten, auch ferner von mir besorgt wird.

Erfurt, im Januar 1843.

Eduard Gressler.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Hirschfeld.

Digitized by Google

Pharmaceutisches Central Blatt.

1. Febr. 1843. № 5.

Redaction: Dr. A. Weinlig.

INHALT. Zusammenstellung einiger neueren Untersuchungen über die Knochen. — Ueber eine neue Säure des Chlors, von MILLON. — Ueber den Leberthran der *Raja clavata* und *Raja batis* (*huile de foie de raie*), von GIRARDIN und PREISSER. — Ueber eine Schweflungsstufe des Wismuths, von WERTHER.

KL. MITTH. Analysen des Paraffins von LEWY. — Ueber *Lactucarium*. — Metallsäuren. — Zinnoxydul. — Stickstoffbestimmung.

Zusammenstellung einiger neueren Untersuchungen über die Knochen.

A. Normale Knochen: Eine specielle Analyse des von Fett und Knochenhaut befreiten Oberschenkelknochens eines 30jährigen Mannes hat MARCHAND* angestellt. Er fand darin:

In Salzsäure unlöslichen Knorpel	27,23
in Salzsäure löslichen Knorpel	5,02
Gefässe	1,01
basisch phosphorsauren Kalk	52,26
Fluorcalcium	1,00
kohlens. Kalk	10,21
phosphorsaure Magnesia	1,05
Natron	0,92
Chlornatrium	0,25
Eisenoxyd, Manganoxyd und Verlust	1,05
	100,00

M. fand, dass bei Ausziehung der Knochen durch Salzsäure etwa 5 p. c. der organischen Bestandtheile (in Salzsäure löslicher Knorpel) mit in Auflösung gehen, die dann bei Fällung des phosphors. Kalks durch Ammoniak wieder mit nieder fallen. — Das Fluor bestimmte M.

* Journ. f. pr. Chem. XXVII. S. 83. ff.

Digitized by Google

nach der von Woehler zuerst bei Gelegenheit seiner Untersuchung des Pyrochlors angegebenen Methode, welche darin besteht, dass die Substanz innig mit reiner Kieselerde gemischt, dann in einen kleinen, auf die Waage passenden Kolben gebracht, mit gekochter, höchst concentrirter Schwefels. übergossen wird, worauf man den Kolben rasch durch einen Kork verschliesst, durch den ein kleines, fein ausgezogenes, mit geschmolzenem Chlorcalcium gefülltes Rohr luftdicht hindurch gesteckt ist. Man wägt nun den Apparat, erwärmt ihn dann so lange, als noch Fluorsiliciumgas entweicht, was man zuletzt unter der Luftpumpe vollends entfernt. Der Gewichtsverlust ist Fluorsilicium, von dem 1,395 = 1,0 Fluor sind. — Die Uebereinstimmung der obigen Analyse mit der von Berzelius ist sehr gross.

Das quantitative Verhältniss zwischen organischer und unorganischer Substanz in den verschiedenen Knochen des menschlichen Körpers und bei Thieren ist bekanntlich zuletzt von Rees (Centralblatt 1829 S. 175) und von Sebastian (ibid. S. 290) untersucht worden. Neuerlich fand Rees* bei demselben Menschen in der *Fibula* 60,02, in der Rippe 57,49, in dem Wirbel 57,42 p. c. feuerbeständige Substanz.

Frerichs** fand neuerlich in gesunden spongiösen Knochen:

Organische Substanz	38,22	37,42
Phosphors. Erden	50,24	51,38
Kohlensauren Kalk	11,70	10,89
	100,16	99,69

und in compacten Knochen desselben Individuums:

Organische Substanz	31,46	30,94
Phosphors. Erden	58,70	59,50
Kohlens. Kalk	10,08	9,46
	100,28	99,90

so dass also der Gehalt an kohlens. Kalk im Verhältnisse zu den phosphors. Erden in compacten Knochen geringer ist.

Ferner fand Frerichs folgende Verhältnisse der organischen und unorganischen Bestandtheile in verschiedenen Knochen:

	Unorg. Best.	Org. Best.
Os parietale eines Erwachsenen	68,5	31,5
Os parietale eines Kindes von 3 Jahren	66,3	33,7
Pars petrosa ossis temporum eines Erwachsenen	70,2	29,8
Maxilla inferior eines Erwachsenen	68,0	32,0
Maxilla inferior eines Kindes von 3 Jahren	62,8	37,2
Sternum eines Erwachsenen	64,7	35,3
Costa eines Erwachsenen	65,3	34,7
Humerus eines Erwachsenen	68,3	31,7

* Valentin's Repertor. 1842. S. 394.

** Annalen der Ch. und Pharm. XLIII. S. 251—255.

Digitized by Google

	Unorg. Best.	Org. Best.
Humerus und *Ulna* eines *Foetus* von 8 Monaten	63,2	36,8
Radius eines Erwachsenen	66,3	33,7
Radius eines 10jährigen Knaben	65,5	34,5
Tibia eines Erwachsenen	66,2	33,8
Fibula eines Erwachsenen	66,5	33,5
Cariöse *Excrescenzen* einer andern *Fibula*	61,2	38,8
Os metatarsi eines Erwachsenen	65,9	34,1
Patella eines Erwachsenen	63,7	36,3
Corpus vertebrae lumborum eines Erwachsenen	60,5	39,5

Es scheint also, als ob die unorganischen Bestandtheile mit dem Alter zunehmen, obgleich nicht so bedeutend wie Schreyer fand (bei Kindern 48,5, bei Erwachsenen 74,8, bei Greisen 84,1); ferner ist das Verhältniss der organischen Substanz um so grösser, je spongiöser die Knochen sind, was jedoch mehr an dem Inhalte der Markkanäle, als am wahren Knorpelgehalt liegen mag; endlich wurde die Menge der Kalksalze durchgängig grösser gefunden, als Rees und Andere angeben, welche die Knochen nur unvollständig trockneten.

Frerichs trocknete alle Knochen, nachdem sie gereinigt, von Beinhaut befreit, zerstossen und mit Aether erschöpft waren, bei 130 — 140° im Oelbade, bis kein Gewichtsverlust mehr Statt fand; dann wurde eine gewogene Menge im Platintiegel calcinirt, der Kohlensäureverlust durch kohlensaures Ammoniak ersetzt und wieder gewogen.

Um zu erfahren, ob der phosphors. Kalk etwa blos in den Knochenkörperchen, der kohlensaure dagegen in der structurlosen Zwischensubstanz vorkomme oder umgekehrt, stellte Frerichs folgenden Versuch an: Ein Knochenplättchen wurde so dünn geschabt, dass die Knochenkörperchen und ihre radienartige Verzweigungen deutlich zu erkennen waren. Hierauf wurde vorsichtig mit schwacher Kalilauge der Knorpel ausgezogen, das Plättchen gereinigt und, mit einer Lösung von salpetersaurem Silber befeuchtet, unter das Mikroskop gebracht. Es zeigte sich jetzt die Substanz überall gleichmässig gelb gefärbt, ein Beweis, dass kohlensaure und phosphorsaure Kalkerde überall gleichmässig vertheilt sind.

Zur weitern Entscheidung der Frage, ob in der structurlosen Zwischensubstand der Knochen die Kalksalze mechanisch in dem Knorpel vertheilt, wie sie in den Knochenkörperchen frei abgelagert sind, oder ob dieselben mit dem Knorpel eine chemische Verbindung eingegangen seien, versuchte man eine solche Verbindung künstlich darzustellen. Zu dem Ende wurde einer verdünnten Lösung von gewöhnlichem Leim eine Lösung von basisch phosphorsaurem Kalk in Salzsäure zugesetzt in geringer Quantität, die Säure mit Ammoniak gesättigt, der Niederschlag abfiltrirt, sorgfältig mit siedendem Wasser ausgewaschen, getrocknet und verbrannt. Der Niederschlag enthielt in 100 Th.: 81,4 basisch phosphorsauren Kalk und 18,6 Leim.

Digitized by Google

Bei Wiederholung desselben Versuchs und mit Anwendung von aus Knochenknorpel bereitetem Leime, dessen Lösung im Ueberschusse mit der Lösung der Knochenerde in Salzsäure vermischt und mit Ammoniak gefällt wurde, enthielt der von drei verschiedenen Bereitungen herrührende Niederschlag: 28,2—27,4—24,4 pCt. Leim. Diese Verhältnisse scheinen also sehr dafür zu sprechen; dass die structurlose Zwischensubstanz der Knochen aus einer chemischen Verbindung der Knochenerde mit der leimbildenden Materie bestehe. Mit Zugrundelegung des von MULDER bestimmten Atomgewichts des Leims, müsste eine Verbindung von 1 Atom Knochenerde u. 1 Atom Leim 26,2 pCt. Leim enthalten.

Es mag hier bemerkt werden, dass nach MARCHAND die MULDER'schen analytischen Resultate über Leim sich sehr gut mit der Formel $C_{40}\ H_{62}\ N_{12}\ O_{15}$ vertragen (wobei das Atomgewicht 3 Mal so gross wird, als MULDER annimmt) was auch mit den vorhandenen Analysen der gerbsauren Leimverbindungen übereinstimmt; dann ist Leim = Protein + $N_2\ O_3$. Das leimgebende Gewebe der Sehnen hat ganz dieselbe Formel, wenigstens fand MARCHAND für durch Alkohol und Aether erschöpfte Kalbsfusssehnen in 2 Versuchen:

C	50,21	50,30	40 =	3000,0	50,52
H	6,75	6,82	62 =	387,5	6,52
N	18,01	17,84	12 =	1050,0	17,69
O			15 =	1500,0	25,27
				5937,5	100,00

Ein Beweis mehr, dass, wie schon CHEVREUL zeigte, die Leimbildung blos in einer Umsetzung der Elemente besteht. Der lange gekochte Leim würde dann = $C_{40}\ H_{60}\ N_{12}\ O_{19}$ sein, also durch Verlust von H_2O und Aufnahme von 5 O sich bilden. MARCHAND nennt das leimbildende Gewebe Collagen, das chondrinbildende Chondrigen.

B. Fossile Knochen: MARCHAND* hat analysirt *a)* einen Bärenknochen aus der Gailenreuther Höhle nahe am Boden, *b)* einen dergl. aus beträchtlicher Tiefe, *c)* einen fossilen Hirsch-Oberschenkel unbekannten Fundorts:

	a.	*b.*	*c.*
Thierische Substanz	4,20	16,24	7,25
Phosphors. Kalk	62,11	56,01	54,15
Kohlens. Kalk	13,24	13,12	19,26
Schwefels. Kalk	12,25	7,14	12,24
Fluorcalcium	2,12	1,96	2,08
Phosphors. Magnesia	0,50	0,30	2,12
Kieselerde	2,12	2,15	—
Eisenoxyd, Manganoxyd etc.	3,46	3,08	2,90
	100,00	100,00	100,00

Man sieht, dass die organische Substanz bei dem tiefer liegenden Knochen weniger abgenommen hat. Auffallend ist die Menge des

* A. a. O.

Digitized by Google

Fluorcalciums und die grosse Menge des kohlens. Kalks im Hirschknochen. Der Gyps ist natürlich Resultat äusserer Einwirkung.

Bischoff* in Zwickau hat mit den kürzlich bei Oelsnitz aufgefundenen fossilen Knochen eine Reihe von Versuchen angestellt, besonders um leicht anwendbare chemische Kriterien fossiler und nicht fossiler Knochen aufzufinden. Er fand natürlich, dass sich fossile Knochen um so schneller und mit Hinterlassung eines desto geringen Rückstandes in Salzsäure auflösen, je älter sie sind; frische Knochen lösen sich stets langsamer auf. Die salzsaure Lösung fossiler Knochen fand B. stets sehr stark gefärbt und eisenhaltig (was natürlich von der Lagerstätte abhängt). Der Knorpel der fossilen Knochen löste sich z. Th. in kochendem Wasser, fast vollständig in Kalilauge, bei längerer Digestion auch vollständig in Salzsäure.

C. Pathologisch veränderte Knochen: Osteomalacische Knochen sind wieder vielfach untersucht worden. Rees (a. a. O.) fand bei einem Individuo in der *Fibula* 32,5, in der Rippe 30,0, im Wirbel 26,1 p. c. feuerbeständige Substanz. — Bogner** fand in folgenden Knochen eines an Osteomalacie in hohem Grade leidenden 32jährigen Mannes:

	Schädel.	*Radius.*	*Femur.*	*Patella.*
Knorpel u. Gefässe	65,85	63,42	69,77	70,60
Phosphors. Kalk	26,92	28,11	23,50	23,23
— Magnesia	0,98	1,07	0,97	0,94
Kohlens. Kalk	5,40	6,35	5,07	5,03
Natron u. Spur von Eisen und Mangan	0,85	1,05	0,69	0,64
	100,00	100,00	100,00	100,44

Marchand (a. a. O.) fand in verschiedenen Knochen eines rhachitischen Kindes Folgendes:

	Rückenwirbel.	*Radius.*	*Femur.*	*Sternum.*
Knorpel	75,22	71,26	72,20	61,20
Fett	6,12	7.50	7,20	9,34
Phosphors. Kalk	12,56	15,11	14,78	21,35
Phosphors. Magnesia	0,92	0,78	0,80	0,72
Kohlens. Kalk	3,20	3,15	3,00	3,70
Schwefels. Kalk u. schwefelsaures Natron.	0,98	1,00	1,02	1,68
Fluorcalcium, Chlornatrium, Eisen etc.	1,00	1,20	1,00	2,01
	100,00	100,00	100,00	100,00

Es bestätigt sich also abermals die bekannte Abnahme der phosphorsauren Erden bei der Osteomalacie und zwar ist diese, bei allgemein verbreiteter Krankheit, gerade am bedeutendsten in den Kno-

* v. Leonhard und Bronn neues Jahrb. der Mineral. 1842. S. 145.

** Valentin's Repertor. 1842. S. 394.

Digitized by Google

chen der Wirbelsäure und den Röhrenknochen der Extremitäten. Der phosphors. Kalk wird dabei durch den Urin abgeschieden; in dem von M. untersuchten Falle enthielt der Urin 5—6mal mehr phosphors. Kalk als gewöhnlich; zugleich ist der Harn reich an Milchsäure und der Heilplan würde also namentlich auf Beschränkung der Milchsäurebildung gerichtet sein müssen, indem man stärke- und zuckerhaltige Nahrungsmittel und Milch vermeidet, dafür aber eine mehr animalische, an phosphors. Kalk reiche Diät substituirt. — Der Knorpel rhachitischer Knochen giebt nach M. beim Kochen weder Leim noch Chondrin.

Marchand hat ferner arthritische Knochen und zwar den mit Tophen am Gelenke besetzten Oberschenkelknochen und den anscheinend gesunden Vorderarmknochen eines gichtischen Mannes untersucht und ebenfalls eine Abnahme der erdigen Theile durch das ganze Knochensystem gefunden, nämtich:

	Oberschenkel.	Vorderarm.
Thier. Substanz	46,32	45,96
Phosphors. Kalk	42,12	43,18
Phosphors. Magnesia	1,01	0,99
Kohlens. Kalk	8,24	8,50
Fluorcalcium etc.	2,31	1,37
	100,00	100,00

Die Zusammensetzung der Concretionen an dem Oberschenkelknochen stand mit der Zusammensetzung des Knochens in gar keinem Zusammenhange, denn diese Concretionen bestanden aus 34,2 harns. Natron, 2,12 harns. Kalk, 7,86 kohlens. Ammoniak, 14,12 Chlornatrium, 6,80 Wasser, 32,53 thier. Substanz.

Endlich hat H. Nasse (Journ. für prakt. Chem. XXVII. S. 274 bis 280) eine ziemliche Anzahl von Knochen kranker Menschen untersucht, wobei er stets von jedem Individuo eine Rippe wählte. Die Rippenstücke wurden von Knorpeln und Knochenhaut befreit, frisch gewogen, dann bei 100° getrocknet, wieder gewogen, hierauf durch Aether der Fettgehalt bestimmt, dann durch Calcination die organische Substanz zerstört, aus der Asche erst die löslichen Salze ausgezogen, der Rückstand in Salzsäure gelöst und aus der Lösung der phosphors. Kalk durch Ammoniak, dann der kohlens. Kalk durch oxalsauren Ammoniak und zuletzt die Magnesia durch phosphorsauren Natron-Ammoniak gefällt. Die Ergebnisse der 15 Analysen sind folgende:

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.
Fett	2,17	14,35	2,78	34,70	2,39	9,83	14,46	2,78
Gallerte (Eiweiss, Faserstoff)	52,10	37,17	39,33	31,36	44,02	42,02	37 56	41,77
phosphors. Kalk	35,96	39,53	48,70	27,84	37,39	43,69	40,74	47,93
kohlens. Kalk	8,15	6,34	6,67	5,22	13,08	2,79	6,11	6,52
in W. lösl. Salze	0,60	0,43	0,59	0,60	0,61	0,56	0,49	0,54
kohlens. Magnesia	1,02	0,23	0,28	0,28	2,51	0,21	0,35	0,36
Verlust		1,95	1,65	0		1,35	0,29	

Digitized by Google

	IX.	X.	XI.	XII.	XIII.	XIV.	XV.
Fett	3,75	2,27	6,82		14,37	11,63	
Gallerte (Eiw., Faserstoff)	41,02	44,96	40,56	50,57	37,48	44,93	45,19
phosphors. Kalk	44,21	43,85	45,44	36,41	41,10	37,33	45,85
kohlensaurer Kalk	10,37	7,11	5,58	12,44	5,96	4,71	7,07
in W. lösl. Salze	0,47	0,58	0,52	0,48	0,50	0,46	0,44
kohlens. Magnesia	0,18	1,23	1,08	0,10	0,04	0,08	0,22
Verlust	0			0	0,55	0,86	1,23

Es sind diese Verhältnisse procentisch auf die getrockneten und nicht auf die frischen Knochen berechnet, weil der Wassergehalt durch den Zutritt der Luft so veränderlich ist. Im Durchschnitte betrug derselbe 42,8 pCt., nämlich in den einzelnen Fällen: I. 42,1. — II. 36,6. — III. 51,85. — IV. 40,7. — V. 54,3. — VI. 45,1. — VII. 40,3. — VIII. 45,6. — IX. 43,2. — XI. 44,1. — XII. 43,1. — XIII. 37,2. — XIV. 39,9. — XV. 35,8.

Es scheint somit nicht, dass die Härte der Knochen, welche N. bei jedem im frischen Zustande bestimmt hat, mit dem Wassergehalte in einem Verhältnisse steht, noch dass in der Wassersucht das Knochengewebe mehr Wasser als sonst aufzunehmen im Stande ist.

Die einzelnen Rippen kamen von folgenden Individuen:

I. Ein 18jähriger Jüngling mit vereiterten Lungentuberkeln und Wasserkopf. Die Rippen platt und fest.

II. Eine 50jährige Frau, die früher sehr stark an *Rhachitis* gelitten, mit Geschwüren des Dickdarms und einem sechswöchentlichen mässigem Durchfalle. Die Rippen hart, dick und verbogen.

III. Ein 49jähriger Mann, mit Markschwamm des Magens, sehr abgemagert. Die Rippen leicht und sehr zerbrechlich.

IV. Ein 70jähriger Mann, ein starker Branntweintrinker, sehr schlecht genährt, die Rippen leicht und sehr zerbrechlich.

V. Ein 40jähriger Mann, seit 2 Jahren kränklich, abgemagert, mit Geschwüren des Darmkanals (und Durchfall), ohne Lungentuberkeln.

VI. Ein 17jähriger, kleiner magerer Knabe, früher scrophulös, dann epileptisch, zuletzt schlafsüchtig, mit Lähmung der Harnblase. Im Gehirn fand sich blos etwas Verhärtung, in der Lunge Brand und nur sehr wenige Tuberkeln. Die Rippen fein, dünn, leicht, elastisch.

VII. Ein ungefähr 50jähriger Mann mit einem Herzfehler und daraus entsprungener, jedoch nicht sehr beträchtlicher Wassersucht, plötzlich und daher in einem nicht sehr abgemagerten Zustande gestorben. Die Rippen sehr fest.

VIII. Ein 16jähriger Knabe, sehr abgemagert, mit Lungentuberkeln. Die Rippen auffallend saftig, so dass das *Periosteum* sich ausserordentlich leicht abziehen liess.

IX. Ein 19jähriger Jüngling, mit Lungentuberkeln im Zustande der anfangenden Erweichung, noch ziemlich gut ernährt, ohne starke

Digitized by Google

Ausleerungen und nur seit einigen Wochen erst am hektischen Fieber leidend. Die Knochen sehr fest, das *Periosteum* schwer ablösbar.

X. Ein 36jähriger, kräftig gebauter Mann, an eine ziemliche Quantität Branntwein gewöhnt, im Zustande grosser Abmagerung an einer äusserst rasch entwickelten Lungenschwindsucht gestorben. Die Rippen platt und ziemlich fein.

XI. Ein 30jähriger Mann, mit einem chronischen Gehirnleiden, an Lungenentzündung und Lungenlähmung ohne vorausgegangene Abmagerung gestorben. Die Knochen sehr hart und dick.

XII. Eine 24jährige Frau, vor 3 Wochen entbunden, mit Eiterung der Schenkelvene und eiterigem Ergusse in den Herzbeutel. Die Rippen fein gebaut.

XIII. Ein 21jähriger junger Mann, mit allgemeiner chronischer Wassersucht, die nach einer Brustfellentzündung entstanden war, durch eine Vergrösserung und Verhärtung der Milz aber unterhalten wurde. Die Rippen dünn, leicht, blutreich und fettig.

XIV. Ein 48jähriger, sehr fetter Mann, dem Branntwein in einem sehr hohen Grade ergeben, plötzlich apoplektisch gestorben. Die Rippen rundlich, nicht hart, blutreich und fettig.

XV. Ein 35jähriger magerer Mann, mit Hirnwassersucht und einem kleinen Abscesse im Gehirn. Die Rippen platt, hart, weiss und blutleer.

Im Mittel verhalten sich die thierischen Bestandtheile zu den unorganischen wie 50,12 zu 49,88. Bei Branntweintrinkern (IV und XIV) überwiegen die ersteren, im Markschwamme (III) treten sie sehr zurück; auch in Consumtionskrankheiten nehmen sie ab. — Das durch Aether ausgezogene Fett ist phosphorhaltig, grösstentheils flüssig, bei Branntweintrinkern ganz ölig. Durch Calcination der Knochen vor Ausziehung des Fettes bildet sich etwas phosphors. Kalk auf Kosten des kohlensauren. In Schwindsucht und Markschwamm steht der Fettgehalt weit unter, in Wassersucht und bei Branntweintrinkern sehr über dem Mittel, welches 9,37 p. c. beträgt. Vermehrung des Fettgehalts bewirkt in der Regel eine Verminderung der Gallerte. — Der phosphors. Kalk verhält sich zum kohlensauren im Mittel wie 41,09 zu 7,22, Zunahme des einen bedingt keineswegs Abnahme des andern oder umgekehrt. Bei der Abnahme der Erden scheint jedoch der kohlens. Kalk eher u. schneller abzunehmen, als der phosphors. — Die Menge der lösl. Salze in den Knochen ist mit nicht sehr grossen Schwenkungen im Mittel 0,52 p. c.; darin sind nach einem Versuche, zu dem 6 Rippen gemeinschaftlich dienten, enthalten: 0,253 milchs. (und kohlens.) Natron, 0,134 Chlornatrium, 0,101 phosphorsaures Natron, 0,032 schwefels. Natron. Das Kochsalz beträgt weit weniger, als im Blutserum. Das milchs. Alkali ist wohl mit der Gallerte verbunden. Die phosphors. und schwefels. Salze rühren wohl von Phosphor- und Schwefelgehalt der organischen Substanz her.

In dem Falle No. IV hat Nasse vergleichend den Rippenknochen und Rippenknorpel untersucht und gefunden:

Digitized by Google

	Knochen.	Knorpel.
Fett	34,70	3,16
Gallerte	31,36	87,70
phosphors. Kalk	27,84	2,17
kohlens. Kalk	5,22	3,07
lösliche Salze	0,60	3,08
Magnesia u. Verlust	0,28	1,90

Die Rippen enthielten 40,7, die Knorpel 54,8 p. c. Wasser. Im Knorpel macht der kohlens. Kalk $^3/_5$ des ganzen Kalkgehaltes aus. Die löslichen Salze sind im Knorpel in auffallend grosser Menge vorhanden.

Ueber eine neue Säure des Chlors, von Millon.

Der Verf. hat abermals eine neue Säure des Chlors entdeckt*, wodurch der Vorschlag Gay-Lussac's, die unterchlorige Säure jetzt chlorige Säure zu nennen, wahrscheinlich unannehmbar wird, da sich die neue Säure, mit der Formel $Cl_2 O_3$ zwischen die Chlorsäure und unterchlorige S. einschiebt und also mit Recht den Namen der chlorigen Säure tragen wird. Es ist bekannt, dass die früher sogenannte chlorige S. von Gay-Lussac & Soubeiran (oder Unterchlorsäure von Millon) = $Cl_2 O_4$ keine einfache Säure ist, sondern mit Alkalien in überchlorsaures u. unterchlorigsaures Salz zerfällt; Millon hat jedoch an dem Silbersalze, welches er durch Zersetzung des auf diese Art erhaltenen, angeblich unterchlorigs. Kalis erhielt, die Zusammensetzung $Cl_2 O_3$, AgO beobachtet und schloss daraus, dass die Verbindung $Cl_2 O_3$, deren Existenz bekanntlich schon Stadion in dem durch conc. Schwefels. aus chlors. Kali entwickelten Gase behauptete, wirklich existire.

Millon hat nun gefunden, dass sich die chlorige Säure $Cl_2 O_3$ stets bei Desoxydation der Chlorsäure bildet, selbst aber die beständigste aller Chlorverbindungen ist, die weder durch die meisten reducirenden Körper, noch durch einen gewissen Hitzegrad zersetzt wird. Bei Erhitzung von überchlors. Kali bildet sich daher chlorigs. Kali, welches erst bei starker Erhitzung in Chlorkalium übergeht. — Am besten erhält man die chlorige Säure, wenn man ein Gemenge von 1 Theil Weins. und 4 Th. chlors. Kali in einen Ballon bringt, darauf ein Gemenge von 6 Th. Salpeters. und 8 Th. Wasser giesst — so dass der 3—400 Cub. Cent. fassende Ballon fast bis an den Hals voll wird, hierauf den Hals des Ballons mit einem Chlorcalciumrohre

---

* Die jedoch mit der chlorigen S. Stadion's übereinkommt u. die Zusammensetzung der früher von Liebig u. Soubeiran hypothetisch in den Bleichsalzen angenommenen chlorigen Säure hat.

Die Red.

Digitized by Google

verbindet, und an dieses entweder Woulf'sche Flaschen zu Auflösung des Gases in W., oder trockne Flaschen anfügt. Die Reaction beginnt schon bei 25° C. von selbst, wird aber durch ganz gelinde Erwärmung beschleunigt, selbst zuletzt darf man nicht über 50° C. erhitzen. Die Reaction ist beendet, wenn sich dasGemenge entfärbt.

Man erhält so das chlorigsaure Gas mit Kohlensäure gemengt. Es ist grünlich gelb, reizt heftig zum Husten, entfärbt Lakmuspapier und schwefelsaure Indiglösung, condensirt sich in starker Kälte zu einer rothen Flüssigkeit, zersetzt sich bei 57° mit leichter Detonation. Es löst sich leicht in Wasser und färbt dasselbe in geringer Menge grün, in grösserer (wenn das W. sein 5—6faches Vol. aufgelöst hat) intensiv goldgelb. Die Lösung schmeckt brennend und färbt die Haut gelb.

Die Analyse des Gases gelang am besten, wenn man es gut getrocknet durch eine mit metallischem Kupfer erfüllte und in der Länge von 7—8 Centim, erhitzte Glasröhre leitete. Man erhielt im Mittel von 3 Analysen 60,15 p. c. Chlor. Die Formel $Cl_2 O_3$ verlangt 59,65. Das spec. Gew. des Gases fand man = 2,646; die Rechnung giebt, bei Annahme einer Condensation von 2 Vol. Cl. + 3 Vol. O zu 3 Vol. $Cl_2 O_3$, 2,733.

Die chlorige S. zersetzt sich im Lichte leicht. Sättigt man den innern Raum eines Ballons von 8—10 Litres Capacität mit Feuchtigkeit und bringt dann nur einen Tropfen wässriger chloriger Säure hinein, so füllt sich der ganze Ballon allmälig mit dichten weissen Dämpfen. Der Versuch hängt nur davon ab, dass der Raum des Ballons feucht sei, sonst gelingt er in Wasserstoffgas, Kohlensäure und Sauerstoff so gut wie in atmosphärischer Luft.

Als Gas wirkt die chlorige Säure auf Kupfer, Blei, Zinn, Antimon, Zink und Eisen selbst in fein zertheilter Gestalt gar nicht ein, nur vom Quecksilber wird sie absorbirt. Dagegen bildet die wässrige Lösung — welche Gold, Platin und Antimon nicht angreift — mit Quecksilber Oxychlorüre, mit Kupfer, Zink und Blei Gemenge von Chlorüren und chlors. Salzen.

Mit den Oxyden verbindet sich die chlorige S. nur langsam und selbst Alkalien stehen länger als 20 Minuten mit chloriger Säure gemengt, ehe die Verbindung eintritt; Kalkhydrat absorbirt chlorigsaures Gas nicht einmal. Kali, Natron und Baryt bilden rothe, saure, nicht krystallisirbare Salze. Einige neutrale Salze können nur in Auflösung existiren, das Blei-, Silber-, Baryt- und Strontiansalz krystallisiren gut. Sie entsprechen der Formel $Cl_2 O_3$, RO. Durch verdünnte Salpeters. kann man aus ihnen die chlorige S. als gelbes, stark riechendes Gas austreiben.

Die entfärbende Kraft der chlorigen Säure wird durch die salzsaure Auflösung der arsenigen Säure nicht aufgehoben (Untersch. von Chlorgas); mit Alkalien behandelt giebt sie kein chlorsaures Salz und kann durch einen Strom von Kohlens. gänzlich aus dem Wasser ver-

Digitized by Google

drängt werden (Unterschied von dem Chloroxyd oder der alten chlorigen Säure, Unterchlorsäure.) *(Comptes rendus XV. p. 584.)*

Ueber den Leberthran der *Raja clavata* und *Raja batis* (*huile de foie de raie*) von Girardin u. Preisser.

In Deutschland werden bekanntlich unter Leberthran eigentlich nur die von *Gadus morrhua* kommenden Sorten *(huile de foie de morue, Ol. morrhuae)** verstanden. Es ist indessen bekannt, dass man in Nordfrankreich und Belgien mit demselbsn, ja nach der Behauptung einiger Praktiker mit besserem Erfolge, auch den Leberthran der genannten zwei *Raja*-Arten verwendet. Die folgende Untersuchung wird zeigen, dass beide Mittel wesentlich übereinkommen (nur ist das *Ol. Rajae* reiner) und dass auch das *Ol. Rajae* Jod enthält; wahrscheinlich ebenfalls als Jodkalium, wie diess Gmelin vom *Ol. Morrhuae* gezeigt hat. Indessen wird sich vielleicht hier ebenfalls die dort beobachtete Unbeständigkeit des Jodgehaltes zeigen und es wird noch mannichfacher Untersuchungen bedürfen, um darüber zur Gewissheit zu kommen, welche Sorten dieser beiden Leberthranarten wirklich stets Jod enthalten (wahrscheinlich die braunen und braunblanken) und ob es eine giebt, die eine gewisse Constanz des quantitativen Jodgehalts zeigt. Wenn übrigens die Verf. aus dem Umstande, dass das *Ol. Rajae* ausser der Jodverbindung eben nur Fett enthält, den schon beim *Ol. Morrhuae* gemachten Schluss wiederholen, dass also alle Wirksamkeit des Mittels vom Jodgehalte abhängen müsse, so ist dabei zu erinnern, dass die Gültigkeit dieses Schlusses aus medicinisch-praktischen Gründen doch mindestens zweifelhaft ist.

Das von dem Verf. untersuchte *Ol. Rajae* war von der Art, wie sich Dr. Vingtrinier in Rouen desselben wiederholt in den bekannten Fällen mit Erfolg bedient hat. Vingtrinier hatte sich dasselbe selbst durch Auskochen der Rajalebern mit Wasser, Abschöpfen des auf dem W. schwimmenden Oeles und Klären durch Decantation bereitet. Es ist hellgelb, riecht nach Wallfischthran, hat ein spec. Gew. von 0,928, röthet Lakmus nicht, setzt beim Stehen eine weisse, feste Substanz ab, was sich nach dem Abfiltriren des Absatzes noch 4—5mal wiederholt, worauf dann das Oel klarer ist, als vorher und auch weniger stark riecht. Die abgeschiedene weisse Substanz wurde noch nicht näher untersucht, scheint aber jener gleich zu sein, die sich aus dem Fischthrane absetzt. Das *Ol. Rajae* giebt an Wasser nichts ab. 100 Theile Alkohol von 89 p. c. lösen bei + 10° 1,5 Th.

---

* Um künftig Verwechselungen zu verhüten, wird es gut sein, die Namen *Oleum Morrhuae* und *Oleum Rajae* für die beiden Hauptarten des Leberthrans bestimmt einzuführen.

Digitized by Google

auf, bei 100° 14,5 Th. 100 Th. kochender Aether lösen 88 Th. des Oeles auf, doch scheidet sich der grösste Theil beim Erkalten wieder ab.

Chlorgas färbt das *Ol. Rajae* merkwürdiger Weise nicht braun (was es mit dem andern Leberthrane so schnell thut)*, zerstört auch den Geruch nicht, beschleunigt aber die Abscheidung der bereits erwähnten weissen Substanz. Conc. Schwefelsäure färbt das *Ol. Rajae* hellroth, beim Schütteln mit der Zeit dunkelviolett (*Ol. Morrhuae* wird schnell schwarz); Salpeters. verändert das *Ol. Rajae* nicht (*Ol. Morrhuae* wird bräunlich-orange). Geklärtes *Ol. Rajae* bildet mit Aetzkali leicht eine gelbliche, weiche, in Wasser lösliche Seife; Weinsäure scheidet daraus Margarins. und Oelsäure ab, und die Mutterlauge enthält Phocensäure und viel Glycerin.

Die Jodverbindung lässt sich dem Oele weder durch Behandlung mit Wasserdämpfen, noch durch Alkohol entziehen. Wenn man dagegen die Kaliseife des Oeles durch eine Säure zersetzt, filtrirt, die Mutterlauge abraucht und den Rückstand mit Alkohol behandelt, so löst dieser Jodkalium auf. — Am besten wird der Jodgehalt nachgewiesen, wenn man das Oel mit Aetznatronlauge in Ueberschuss verseift, einige Zeit kocht, Alles zur Trockne bringt, die Seife in einem verschlossenen Tiegel, zuletzt unter Zusatz von etwas kohlensaurem Ammoniak verkohlt, die Kohle mit kochendem Alkohol von 96° auszieht und die Lösung verdunstet. Es bleibt reines Jodkalium zurück. 1 Litre *Ol. Rajae* gab 0,18 Centigr. Jodkalium, eine gleiche Menge dunkelstes *Ol. Morrhuae* nur 0,15 Cent.; wenn also auch beim *Ol. Rajae* die dunkleren Sorten die jodreichsten sind (wie sich der Verf. ebenfalls vom *Ol. Morrhuae* versichert hat), so würde hiernach das *Ol. Rajae* stets jodreicher sein. Theils deshalb, theils seiner Anwendbarkeit in den reinen blanken Sorten halber wird man es wohl dem *Ol. Morrhuae* vorziehen müssen. (*Journ. de Pharm.* 1842. *Juin p.* 503—507.)

Ueber eine Schwefelungsstufe des Wismuths, von Werther.

Den in neuerer Zeit wiederholt aufgestellten Beweisen für die Richtigkeit der älteren Annahme über das Wismuthoxyd und das Atomgewicht des Wismuths gesellt sich hier ein neuer bei.

Man hat bisher mit Bestimmtheit nur das dem Oxyd entsprechende Schwefelwismuth gekannt; die Zusammensetzung des natürlichen ist analytisch von Rose und Wehrle, die des künstlich durch Zusammenschmelzung von Schwefel und Wismuth dargestellten synthetisch von Lagerhjelm zu 81,5 Wismuth und 18,5 Schwefel bestimmt

---

* Zur Vergleichung diente ein sehr dunkles, übelriechendes *Oleum Morrhuae.*

Digitized by Google

worden. Philips hat zu zeigen gesucht, dass die Winkel des natürlichen prismatischen Wismuthglanzes und der künstlichen Nadeln dieselben seien. Dem Verf. schien indess durch diese Versuche die Identität der künstlichen und natürlichen Krystalle noch nicht erwiesen. Eine vorläufige Untersuchung künstlicher Krystalle zeigte ihm nämlich, dass das spec. Gew. derselben = 7,14 sei, dass sie bei Erhitzung im Kölbchen kein Schwefelsublimat gaben und dass sie 84,683 Wismuth, 0,873 Kupfer, 1,99 Nickel und 12,151 Schwefel enthielten. Er hielt es für nöthig, sich die Verbindung noch einmal aus ganz reinem Material darzustellen.

Er nahm daher reines, fein gepulvertes Wismuth (21 Gr.) und trug es in mehr als die Hälfte seines Gewichtes (12 Gr.) schmelzenden Schwefels. Die Verbindung war bröcklig, schwärzlich-grau und wog 25,5 Gr. Das Wismuth hatte also kaum ¼ seines Gewichtes Schwefel aufgenommen, und als die Verbindung in einer kleinen Retorte über einer Spirituslampe mit doppeltem Luftzuge bis zum starken Rothglühen erhitzt wurde, gab sie noch eine kleine Quantität Schwefel ab und war an der untern Hälfte geschmolzen, indem sich die Farbe in ein helles Grau umgeändert hatte. Nachdem die Masse lange Zeit bei einer Rothglühhitze, so stark sie nur eine Weingeistlampe geben kann, erhalten war, schmolz dennoch der obere Theil derselben nicht. Im Innern der geschmolzenen Masse hatten sich kleine, unscheinbare nadelförmige Krystalle gebildet, aber zu wenig, um sie einer Untersuchung unterwerfen zu können. Man nahm daher 10 Unzen Wismuth, trug sie in 6 Unzen schmelzenden Schwefel und erhitzte die Masse in einem bedeckten hessischen Tiegel bis zum vollständigen Schmelzen. Rasch erkaltet, zeigte sie ein strahlig-krystallinisches Gefüge von stark glänzender hellgrauer Farbe, in dessen Mitte sich eine kleine Druse der oben erwähnten Krystalle gebildet hatte, die aber ebenfalls zu einer Analyse nicht völlig ausreichend waren. Dabei konnte man im untern Theile der geschmolzenen Masse kleine Kugeln von Wismuth wahrnehmen. Dieselbe Operation wurde daher mit 2½ Pfund Wismuth und ¾ Pfund Schwefel wiederholt. Nach dreimaligem Umschmelzen in einer Probirtute unter erneutem Zusatze von Schwefel, wobei das Wismuth ungefähr ⅕ seines Gewichtes Schwefel aufgenommen hatte, fand sich im Innern der schnell erkalteten Masse eine grosse Druse gut ausgebildeter erkennbarer Krystalle, während die übrige Verbindung ein durchaus strahliges Gefüge und vollkommen den Charakter einer chemischen Verbindung besass.

Zwei Analysen derselben gaben 86,203– 86,340 Wismuth, 13,813 – 13,502 Schwefel. Bei Annahme des neuern Atomgewichts für Wismuth führt diess zu keiner einfachen Formel. Nimmt man dagegen das ältere = 1330,3 an, so müsste die Verbindung BiS 86,865 Wismuth und 13,135 Schwefel enthalten.

Da nun nach den neueren Untersuchungen die Reinheit des Stromeyer'schen Wismuthsuperoxyds verdächtig und fast gewiss geworden ist, dass dasselbe die angegebene Zusammensetzung nicht hat (vrgl.

Digitized by Google

Jacquelain, Centralbl. 1838. S. 296 und Frémy im heutigen Stücke); da ferner auch Regnault's Bestimmung der spec. Wärme des Wismuths und Jacquelain's Analyse der Doppelchlorverbindungen sämmtlich für das alte Atomgewicht sprechen, so wird man das gegenwärtige Ergebniss als einen weitern und sehr triftigen Beweis ansehen können. Das alte Schwefelwismuth ist also das Sesquisulfuret = $Bi_2 S_3$ (der Wismuthglanz), die künstlichen Krystalle stellen dagegen das Sulfuret Bi S dar.

Das Sulfuret unterscheidet sich vom Sesquisulfuret vorzüglich durch folgende Merkmale (abgesehen davon, dass es bis jetzt nur künstlich dargestellt worden ist): Sein Glanz ist stark weissgrau metallisch (Wismuthglanz dunkelbleigrau); das spec. Gewicht stets über 7,0 (Wismuthglanz 6,5); die Krystallform ist ein sehr dünnes und langes, aber meist sehr gut ausgebildetes und mit glatten Flächen versehenes reguläres vierseitiges Prisma mit abgestumpften Seitenkanten; vor dem Löthrohre verhält es sich wie Wismuthglanz, in der offnen Glasröhre dagegen lässt es nur schweflige S. entweichen, ohne ein Sublimat von Schwefel zu geben; in zugeschmolzenen Glasröhren schmilzt das Sulfuret weit leichter, als Wismuthglanz, und giebt ebenfalls kein Schwefelsublimat. *(Journ. f. pr. Chem. XXVII. S. 65—71.)*

Kleinere Mittheilungen.

Analysen des Paraffins von Lewy. Folgende, im Laborat. von Dumas mit Benutzung des neuen Kohlenstoffatomgew. gemachte Analysen wurden mit Paraffin angestellt, welches theils aus Schiefer von Autun, theils aus Wachs bereitet, durch wiederholte Behandlung mit Alkohol und Aether, Umdestilliren und Umkrystallisiren aus ätherhaltigem Alkohol gereinigt war:

C	85,22	84,95	84,75	85,37	85,10	85,00	24 =	3600	85,20
H	14,80	14,76	14,91	14,97	14,89	14,80	100 =	625	14,78
								4225	99,98

Das spec. Gew. des Paraffindampfes, welches wegen der Nähe des Siede- u. des Zersetzungspunktes schwer zu bestimmen ist, fand man zwischen 10 und 11,8. Die Formel $C_{24} H_{100}$ giebt bei Annahme 4facher Condensation 11,8. — Der Verf. ist mit einer Arbeit über die Einwirkung des Chlors und anderer Agentien auf Paraffin beschäftigt. (*Ann. de Chem. et de Phys. Trois. Sér. V.* 1842. *Juill. p.* 395—399.)

Ueber *Lactucarium*. Da wohl ein Unterschied zwischen dem durch Extraction bereiteten und dem durch Einschnitte ausgeflossenen *Lactucarium* nicht geleugnet werden kann, bestrebte sich Auberger eine *Lactuca*-Art zu finden, aus der sich der Saft reichlicher gewinnen lässt, als aus *L. sativa*. Bei seinen Nachforschungen fand er, dass es zwar einige Arten von *L.* gebe, deren Saft mild und süsslich sei (z. B. *L. stricta*, *acuminata*, *elongata*), dass aber die meisten Arten wirklich *Lactucarium* geben; am reichlichsten aber die *L. altissima*, deren Stengel 9′ Höhe und 1′/₂″ Dicke erreicht. — Der Saft der *L. altissima* ist frisch milchweiss, wird aber an der Luft bald dick und gelb,

Digitized by Google

und trocknet schnell ein unter Verlust von 71 p. c. W., indem er sich nicht selten mit krystallinischen Efflorescenzen umgiebt. Alkalien färben den frischen Saft rosenroth; Eisenoxydsalze werden braun gefällt mit überstehender grüner Flüssigkeit. Er enthält Mannit, Asparamid, ein indifferentes und ein negatives Harz, Wachs, Pectin, Eiweiss, oxals. Kali, äpfels. Kali, salpeters. und schwefels. Kali, Chlorkalium u. s. w., ferner eine krystallisirbare Substanz, welche durch Alkalien rosenroth wird, Eisenoxydsalze grün färbt, sich an der Luft, besonders in der Wärme und unter dem Einflusse von Alkalien leicht in Ulminsäure verändert und in den meisten Milchsäften vorkommt, endlich aber, als wahrscheinlichen wirksamen Stoff eine neutrale, in kaltem W. nicht, in heissem wenig lösliche, in perlmutterglänzenden, der Borsäure ähnlichen Schüppchen krystallisirende, bittere Substanz. Dieselbe ist unlöslich in Aether, löslich in Alkohol, nicht flüchtig. Die Lösung verliert durch Alkalien ihre Bitterkeit und Säuren stellen sie nicht wieder her. (*Comptes rendus XV. p. 923—926.*)

Metallsäuren. Frémy hat seine Beobachtungen über diesen Gegenstand fortgesetzt und fügt nun der Eisensäure u. Zinnsäure noch eine Alaunsäure, Zinksäure, Wismuthsäure und Bleisäure zu. Er hat eine aus gleichen Aequivalenten und 2 Wasseratomen bestehende kryst. Verbindung von Thonerde mit Kali dargestellt. Die Verbindungen des Zinkoxyds mit Basen sind meist deliquescirend; Alkohol scheidet jedoch aus der Lösung des Zinkoxyds in Kali lange, wasserfreie, durch W. zersetzbare Nadeln eines zweifach zinksauren Kalis ab. — Kocht man Wismuthoxyd mit Kali, so erhält man gelbe glänzende Nadeln von wasserfreiem Oxyd. Natronlösung, mit Wismuthoxyd gekocht, giebt ein wismuthsaures Natron, welches beim Kochen mit Natronüberschuss ein durch Salpeters. unzersetzbares Wismuthhyperoxyd = $Bi_2 O_4$ fallen lässt, wodurch abermals die alte Ansicht über das Wismuth bestätigt wird. — Kocht man Bleioxydhydrat mit wenig Alkali, so wird es entwässert und man erhält krystallinisches wasserfreies Oxyd; in mehr Alkali löst es sich auf und diese Lösungen geben beim Abdampfen krystallinische, in verdünnten Alkalien leichtlösliche Salze, die der Verf. bleiigsaure Salze (*plombites*) nennt. Die bleisauren Salze erhält man durch Erhitzung des braunen Bleihyperoxyds mit Alkalien auf trocknem Wege, Auslaugen und Krystallisirenlassen der Lösung. Auch das Bleioxyd giebt beim Schmelzen mit Kalihydrat bleis. Kali, indem es sich höher oxydirt. Die bleisauren Salze krystallisiren gut aus alkalischen Lösungen, reines Wasser zersetzt sie. Die Mennige ist ein wahres bleisaures Bleioxyd. (*l'Institut No. 468.*)

Zinnoxydul löst sich bekanntlich in Alkalien auf. Concentrirt man eine nur schwach alkalische Lösung, so fällt nach Frémy wasserfreies Zinnoxydul nieder, ist aber das Alkali im Ueberschusse und dampft man rasch ab, so erhält man ein zinnsaures Alkali. — Kocht man Zinnoxydulhydrat mit wenig Alkali, so verliert es sein Wasser und verwandelt sich in harte, glänzende, schwarze Krystallkörner, die bei 200° decrepitiren und in die schon von Gay-Lussac beschriebene, durch Kochen von Zinnchlorür mit Ammoniaküberschuss erhaltene olivengrüne Form des Zinnoxyduls übergehen. Noch schneller erhält man die schwarze krystallinische Form durch Kochen

Digitized by Google

von Zinnoxydulhydrat mit concentrirten Chlorkalium- oder Salmiaklösung. Suspendirt man Zinnoxydulhydrat in einer schwachen Salmiaklösung u. dampft diese ab, so erhält man ein rothes Zinnoxydul, welches durch blosses Reiben in die olivengrüne Form übergeht. (*l'Institut No.* 468.)

Stickstoffbestimmung. Fownes behauptet, die Einwürfe Reiset's gegen die Methode von Varrentrapp und Will hätten ihren Grund z. Th. in der Anwendung unreiner Substanzen. Er habe zwar auch bei der Erhitzung des reinsten Candiszuckers mit Kalikalk stets etwas Ammoniumplatinchlorid erhalten, diess habe aber in 3 Versuchen nicht über 0,06 p. c. betragen; nicht mehr gaben reine Weinsäure und Zuckerkohle. (*Chemical Gazette* 1842. *Dec. p.* 81.)

Anzeiger.

Die Gebühren für die Zeile oder deren Raum sind 2 Ngr. — Alle angezeigten Bücher sind durch **Leopold Voss** in **Leipzig** zu beziehen.

Das neue

Agentur- und Versorgungs-Comptoir

des

Apotheker C. Lattorff in Breslau

Schmiedebrücke No. **42.**

empfiehlt sich unter Versicherung der reellesten Bedienung den Herren Apothekern zu An- und Verkauf von Apotheken, Fabriken u. s. w., zu Unterbringung von **Administratoren, Apotheker-Gehülfen, Chemikern etc.** und hat es sich zur Pflicht gemacht, nur bestens empfohlene Subjecte nachzuweisen.

Bei Besetzung von Stellen berechne ich den Herrn **Principalen Nichts,** dagegen aber werden die Herrn **Gehülfen** ersucht, bei Auftragertheilung den Abschriften der letzten Zeugnisse 1 Rg. Schreibegebühren beizufügen und nach erfolgtem Engagement 5 pCt. des jährlichen Gehalts als Provision zu bezahlen oder auf das zu empfangende erste Gehalt anzuweisen.

Für Term. Ostern sind mehrere gute Gehülfen-Stellen nachzuweisen.

Tübingen. Im Verlage der **H. Laupp**'schen Buchhandlung ist so eben erschienen, und an alle Buchhandlungen als Fortsetzung versandt:

Berzelius, Jacob, Jahres-Bericht über die Fortschritte der physischen Wissenschaften. Im Deutschen herausgegeben von **F. Wöhler.** 21ster Jahrg. Heft 2 & 3. broch. Preis 5 fl. 32 kr. oder 3 Rg. 5 Ngl. (3 Rthlr. 4 gGr.)

— — — 22ster Jahrg. 2tes Heft. broch. 2 fl. oder 1 Rg. 5 Ngl. (1 Rthlr. 4 gGr.)

Sobald die noch fehlenden ersten Hefte dieser beiden Jahrgänge im Original erschienen sind, werden wir solche auch schnell liefern.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Hirschfeld.

Digitized by Google

Pharmaceutisches Central Blatt.

8. Febr. 1843. № 6.

Redaction: *Dr.* A. Weinlig.

INHALT. Versuche über den indischen Copal, von Filhol. — Ueber die Verbindungen des Zuckers mit den Basen, von Soubeiran. — Bemerkungen über Darstellung des officinellen Antimonoxyds, von Durand. — Darstellung des *Hydrargyrum aceticum*, von Cerutti. — Ueber eine neue Säure des Schwefels, von Fordos & Gélis.

KL. MITTH. Ueber Cantharidenvergiftung in chemisch-gerichtlicher Beziehung. — Die Kernsubstanz der Blutkörperchen. — Menstrualblut. — Gallenfarbstoff im Blute. — *Decoctum Zittmanni* in Pillenform. — *Aqua chalybeata* von Bewley und Evans. — *Globuli martiales.*

Versuche über den indischen Copal, von Filhol.

Wenn die Angaben über das Verhalten des Copals zu Lösungsmitteln nicht ganz übereinstimmen, und insbesondere auch der Verf. zu anderen Resultaten kam, als Berzelius und Unverdorben, so liegt diess theils in einer Verschiedenheit der Sorten, theils darin, dass sich der Copal mit dem Alter verändert.

Man unterscheidet im Handel* harten und weichen Copal. Die Hauptsorten des harten Copals sind 1) der C. von Madagascar, in grossen, stets platten, citronengelben, sehr harten Stücken, in der Kälte geruch- und geschmacklos, auf glühenden Kohlen aber einen starken aromatischen Geruch verbreitend; ziemlich selten. 2) Der indische Copal, die häufigste Sorte des Handels, stets rauh auf der Oberfläche von Sandeindrücken; die beste Sorte davon ist der fast ungefärbte, kleine, platte Stücken bildende C. von Calcutta; mit

* Die folgenden Angaben weichen ziemlich stark von denen ab, die sich gewöhnlich über die Copalsorten des Handels finden; doch wird der wahrscheinlich nicht indische Ursprung des ostindischen Copals auch durch die unten folgende Mittheilung von Perrotet bestätigt. Ueber den angeblich von Sierra Leone kommenden Copal äussert sich der Verf. gar nicht, und den westindischen scheint er für keinen ächten Copal zu halten.

Die Red.

Digitized by Google

diesem gemengt, vielleicht auch als besondere Sorte, kommen grosse, eckig-warzige, citronengelbe Stücken vor, die identisch zu sein scheinen mit den gelben, auf der Oberfläche rostfarbig rauhen, innerlich ganz durchsichtigen Copalstücken, die als Copal von Bombay vorkommen. In Guibourt's Sammlung gehört vielleicht hierher eine gelbe, grosse Thränen bildende, äusserlich nicht rostfarbige, aber doch rauhe Sorte. Die meisten Versuche des Verf. sind mit C. von Bombay angestellt. 3) Andere Copalsorten kommen, aber sehr selten, angeblich von Brasilien und Südafrika. Unverdorben arbeitete mit afrikanischem Copal, jedoch ohne die Sorte näher zu bezeichnen. Uebrigens scheint aller Copal aus Indien zu uns zu kommen, was auch sein erster Ursprung sei, und man findet daher in dem sogen. Copal von Calcutta häufig Stücken von dem Ansehen aller oben unterschiedenen Sorten. Es findet auch ein ganz allmäliger Uebergang aus dem weissen C. von Calcutta in den gelben von Bombay Statt, so dass man beide kaum für wirklich verschiedene Sorten ansehen kann. Nur die grössere oder geringere Reinheit und auf das Aussuchen und Reinigen verwendete Sorgfalt bedingt die Unterschiede. Diese Identität des gesammten indischen Copals wird durch folgende Elementaranalysen bestätigt:

	C. von Calcutta			C. von Bombay	C. von Madagascar
	ganz weiss		gelblich		
C	80,34	80,29	80,66	79,70	79,80
H	10,32	10,52	10,57	10,40	10,78
O	9,34	9,19	8,77	9,90	9,42

Der Verf. wird also den mehr oder minder gefärbten C. von Calcutta und Bombay unter dem Gattungsnamen indischer Copal zusammenfassen.

Gay-Lussac fand im Copalharze 76,8 C. Diess erklärt sich aus der schnellen Oxydation des Copals an der Luft. Der Verf. trocknete ganz feines Copalpulver an der Luft bei 100° und liess es bei dieser Temp. in einem Luftstrome 3 Tage lang liegen; es enthielt dann 76,54 C. Ganz weisses Copalpulver (von einem Stücke genommen, von dem schon eine der obigen Analysen gemacht war) wurde drei Monat im Trockenofen liegen gelassen, es war dann weniger weiss und enthielt:

C	77,05	77,34
H	10,06	10,11
O	12,89	12,55

Uebrigens scheint es, als wenn sich der rein weisse harte Copal etwas langsamer an der Luft oxydire, als der gelbe. — Der Verf. erhielt von Durozier eine Probe sogenannten *Copal soluble*, der allerdings ohne Rückstand in Alkohol und Aether löslich und dadurch bereitet war, dass man indischen Copal mit heissem Wasser zu impalpablen Pulver zerrieb, welches in dem abfliessenden W. aufgeschlämmt wurde und sich in der Ruhe daraus absetzte; wird dieses Pulver in Blechbüchsen aufbewahrt, zu denen die Luft leicht Zutritt hat, so wird es endlich ganz auflöslich. Hiernach kann also die Veränderung

Digitized by Google

des Copals durch Oxydation auch bei gewöhnlicher Temperatur Statt finden, wenn er nur fein zertheilt ist. Dieser *Copal soluble* ist zu Firnissen ganz so gut anwendbar, wie der unveränderte und gewährt den Vortheil, schon in der Kälte ganz klare und farblose Auflösungen zu geben. Er besteht aus:

C	71,42	71,34
H	9,24	9,22
O	19,34	19,44

Die oben erwähnte, 3 Tage lang bei 100° erhaltene Copalprobe war in der That auch nach einmonatlichem Liegen fast ganz in Alkohol, vollständig in äther- oder terpentinölhaltigem Alkohol löslich geworden und enthielt nur noch 73 p. c. Copal. — Lässt man auf Durozier's *Copal soluble* Alkohol von verschiedenen Concentrationsgraden einwirken, so findet man, dass auch er noch aus mehreren Harzen besteht, doch sind einige von denen, die sich im gewöhnlichen Copal finden, verschwunden. Bei dem Zusammenreiben des Copals mit Wasser (wodurch allerdings die Oxydation oder das Löslichwerden begünstigt zu werden scheint*) wird keine irgend bemerkbare Menge eines löslichen Stoffes vom Wasser aufgenommen.

Der Verf. hat die Veränderung nicht näher untersucht, welche der Copal durch Schmelzen erleidet, wodurch er löslich in Alkohol wird. Merkwürdig ist aber, dass der geschmolzene Copal, wenn er auf einmal mit viel kaltem Alkohol oder kaltem Terpentinöl übergossen wird, sich nicht auflöst, sondern coagulirt. Eine Aenderung in der Elementarzusammensetzung scheint nicht Statt gefunden zu haben.

Der gewöhnliche indische Copal löst sich nie ganz auf, wenn er nicht eine Veränderung in seiner Constitution erlitten hat. Alkohol von 67 p. c. löst nur einen Theil auf, aus dem Rückstande nimmt absoluter Alkohol ein von dem vorigen verschiedenes Harz auf. In Aether schwillt der Copal zu einer durchsichtigen Gallerte an, aber der Verf. konnte es nie, wie Berzelius, dahin bringen, dass der aufgequollene Antheil sich in der Wärme vollständig löste; vielleicht geschieht diess, wenn man ihn längere Zeit an der Luft stehen lässt. Uebrigens wissen wir, dass die Auflösung des unlöslichen Theils zum Theil durch den löslichen vermittelt werden kann; doch beobachtete der Verf. nie eine so vollständige Auflösung des indischen Copals in Alkohol, wie sie Unverdorben an sogenanntem afrikanischem Copal fand. Auch Terpentinöl, Lavendelöl, Rosmarinöl bilden eine aufgequollene Gallerte mit dem Copal, die sich eben so wenig ganz auflöst.

Uebergiesst man gepulverten indischen Copal mit Ammoniak, so entsteht selbst in der Wärme keine Gallerte, wohl aber geschieht diess sogleich, wenn man dann heissen Alkohol zugiesst. Die entstehende Gallerte ist sehr fein; beim Filtriren läuft eine klare Flüssigkeit durch, welche viel Harz aufgelöst hat, aber die Gallerte auf dem Filter bleibt ungelöst. Auch diese Resultate sind denen von

* Auch die Auflösung des Sandarakpulvers erfolgt leichter, wenn man es mit Wasser wäscht.

Digitized by Google

Berzelius fast entgegengesetzt. — Aetzkalilauge löste in der Kälte den indischen Copal nicht auf, beim Kochen entstand ein schwammiges, auf der Oberfläche schwimmendes Coagulum, das sich selbst durch mehrtägiges Kochen nicht auflösen wollte, nur etwa 1 p. c. des ganzen Copals war in Auflösung gegangen. Dieser Versuch wurde mit verdünnter und concentrirter Kalilauge mit gleichem Erfolge angestellt. Beim Eintrocknen der Masse zeigte sich zuletzt der schon von Berzelius beobachtete Geruch nach Copaivabalsam. Die Verbindung des löslichen Copalharzes mit Kali ist in Wasser löslich, wird aber durch Alkaliüberschuss sogleich niedergeschlagen.

Concentrirte Schwefelsäure schwärzt das Copalpulver unter Erwärmung und Entwicklung von etwas schwefliger Säure; die Säure nimmt Harz auf, was durch Wasser niedergeschlagen werden kann, aber eine vollständige Lösung findet nicht Statt. — Salpetersäure in grossem Ueberschusse löst in der Kälte den Copal zum Theil, in der Hitze findet Zersetzung und vollständige Auflösung Statt.

Das einzige sichere Mittel, eine vollständige Copalauflösung zu erhalten, ist das Schmelzen des Copals und Uebergiessen mit kochendem Alkohol oder sehr heissem Terpentinöl.

Diese Versuche bestätigen also im Allgemeinen wieder das Zusammengesetztsein der natürlichen Harze aus mehreren Verbindungen verschiedenen Sauerstoffgehalts, von denen die sauerstoffreicheren die löslicheren sind; so wie dass durch Oxydation der Luft ein Uebergang der unlöslichen Harze in lösliche Statt finden kann, weshalb bei der Analyse von Harzen Einwirkung von Wasser und Luft möglichst zu beschränken ist, falls man die Bestandtheile wirklich so erhalten will, wie sie vorhanden waren.

Analyse des harten indischen Copals. Der Verf. hat nun nach diesen Grundlagen die Harze des indischen Copals getrennt, und darin ebenfalls fünf verschiedene Harze gefunden, die jedoch mit den von Berzelius und Unverdorben aus dem afrikanischen Copal dargestellten nicht ganz übereinkommen. Die Elementaranalysen der Harze geben Resultate, die in sehr guter Uebereinstimmung mit den neuen Arbeiten über die Zusammensetzung der Harze stehen.

Copalpulver wurde durch Alkohol von 67 p. c. erschöpft, die Lösung filtrirt und sogleich durch eine alkoholische Lösung von essigsaurem Kupferoxyd gefällt. Der sehr reichliche flockige grünlichblaue Niederschlag wurde abfiltrirt und rasch unter möglichstem Ausschlusse der Luft getrocknet. Bei 40—50° schmilzt er und giebt etwas äther. Oel aus, bei 100° äther. Oel und Wasser. Nach dem Erkalten bildet er dann eine grünlichblaue, durchsichtige, zerreibliche Masse. Aether zieht aus dieser Masse eine blaue Verbindung aus, aus welcher man das Alphaharz abscheiden kann. Der unbedeutende Rückstand enthält mehrere Resinate. — Die alkoholische Copallösung, aus der das Kupfer-Alpharesinat gefällt ist, sieht grün aus und hält das Betaresinat des Kupferoxyds aufgelöst. Der in Alkohol von 67 p. c. unlösliche Antheil des Copals ist zähe, er giebt an kochenden absoluten Alkohol ein Gemenge der beiden genannten

Digitized by Google

Harze mit einem dritten, dem Gamma-Harze, ab. — Das im absoluten Alkohol Ungelöste ist weich und elastisch, in alkoholischer Kalilauge löst es sich zum Theil, und aus der filtrirten Lösung fällt Schwefelsäure Gammaharz, gemischt mit etwas Deltaharz. Aus dem in alkoholischer Kalilauge unlöslichen Rückstande zieht Alkohol von 25 p. c. eine kleine Menge Kali-Deltaresinat aus. Der letzte Rückstand ist endlich das gegen Lösungsmittel ganz indifferente, durch Oxydation aber mit der Zeit löslich werdende Epsilon-Harz. — Auffallend ist hier das Betaharz mit in Alkohol löslicher Kupferverbindung, welches im afrikanischen Copal gar nicht vorzukommen scheint. Uebrigens ist schwer zu entscheiden, ob die durch Alkalien abgeschiedenen Harze ganz so schon vorhanden waren; einerseits ist das ohne Alkalien erhaltene Gammaharz ganz dem aus der Kalilösung gefällten gleich, andererseits aber ist Thatsache, dass Copalpulver, mit Kalilauge befeuchtet, an der Luft allmälig dunkelroth wird.

Alphaharz. Man löst das oben erwähnte Kupfer-Alpharesinat in salzsäurehaltigem Alkohol auf, und verdünnt die Lösung mit vielem Wasser, wäscht das gefällte Harz mit kochendem säurehaltigem Wasser, zuletzt mit reinem Wasser aus, und trocknet es so schnell als möglich. Man kann auch aus der Lösung der Kupferoxydverbindung in salzsäurehaltigem Alkohol das Kupfer durch Schwefelwasserstoff fällen, die Lösung nachher geradezu abdampfen, und das Harz durch Wiederauflösen in schwachem Alkohol von abgeschiedenem Schwefel reinigen. Frisch bereitet ist dieses Harz weich und in jeder Beziehung dem burgundischen Peche ähnlich, auch enthält es noch etwas äther. Oel, das es durch Kochen mit Wasser abgiebt. Bei 100° getrocknet schmilzt es, wird durchsichtig und citronengelb, nach dem Erkalten ist es sehr spröde. Es löst sich vollständig in Alkohol, in Weingeist von 72 p. c., in Aether und in Terpentinöl; auf Kohlen verbreitet es einen angenehmen Geruch. Die Verbindungen dieses Alphaharzes mit Basen lösen sich in Aether, aber, mit Ausnahme des Kaliresinats, nicht in Alkohol; das Kaliresinat ist auch in Wasser etwas löslich, wird aber durch Alkaliüberschuss gleich gefällt. Metallsalze geben in den Lösungen des Alphaharzes gefärbte und gelatinöse Niederschläge. Die Kupferoxydverbindung ist grünlichblau und enthält 11,34 p. c. Kupferoxyd (Atomgew. des Harzes 3911). Die Bleioxydverbindung ist weiss, im geschmolzenen Zustande ebenfalls durchsichtig, enthält 26,17 — 26,32 p. c. Bleioxyd (Atomgewicht des Harzes 3919). Die Ammoniakverbindung löst sich in Alkohol, sie giebt ihr Ammoniak nur durch langes Kochen vollständig ab. — Dieses Harz ist also bis auf die gelbe Färbung dem Alphaharze Unverdorben's aus dem afrikanischen Copal sehr ähnlich. Es scheint also, als ob Unverdorben's Copal jene Sorte gewesen sei, die Guibourt als *Copal des Hottentots* bezeichnet, welche in der That fast ungefärbt ist. — Der Verf. analysirte theils das aus der Kupferverbindung wie oben abgeschiedene und bei 100° getrocknete Harz, theils die sorgfältig aus der alkoholischen Lösung des

Digitized by Google

reinen, in Wasserstoffgas getrockneten Harzes durch alkoholische Bleizuckerlösung gefällte, mit Alkohol ausgewaschene und mit derselben Vorsicht getrocknete Bleiverbindung. Er erhielt:

	Freies Harz.		Harz der Bleiverbindung.			
C	76,91	76,76	76,61	77,12	40 = 3000,0	77,18
H	10,13	10,12	10,20	10,03	62 = 387,5	9,93
O	12,96	13,12	13,19	12,85	5 = 500,0	12,89
	100,00	100,00	100,00	100,00	3887,5	100,00

Die Formel $C_{40}\ H_{64}\ O_5$ würde zwar ein Atomgew. = 3900 geben, aber die procentische Zusammensetzung ergäbe dann eine zu grosse Abweichung, namentlich einen Verlust im Wasserstoffe. Uebrigens zeigen die Analysen schon, wie schwer es ist, die Harze vor jeder Oxydation zu schützen.

Betaharz. Dieses wird leicht erhalten, wenn man aus der erwähnten grünen alkoholischen Lösung das Kupfer durch Schwefelwasserstoff fällt u. s. w. Wollte man die Lösung mit Salzsäure und dann mit Wasser versetzen, so würde sich das Harz, wegen seiner Löslichkeit in verdünntem Weingeiste nur unvollständig abscheiden, und noch dazu als eine Art von Emulsion. Das mit heissem W. ausgewaschene und durch Auflösen in kaltem schwachen Alkohol gereinigte Harz ist weich, durchsichtig, weit unter 100° schmelzbar, leichter als Wasser, in Alkohol, Aether und Terpentinöl in allen Verhältnissen löslich. Bei langem Schmelzen oder Kochen mit destillirtem Wasser giebt es viel ätherisches Oel ab und wird dann dem vorigen Harze ganz ähnlich, nämlich spröde und citronengelb. Diess tritt auch ein, wenn man das Schmelzen in einem Wasserstoffgasstrome vornimmt. — Die Verbindungen mit Basen sind den Alpharesinaten sehr ähnlich, sie lösen sich aber nicht blos in Aether, sondern auch in Alkohol. Die Kupferoxydverbindung ist rein grün, bei nicht ganz 100° zu einer völlig durchsichtigen Masse schmelzbar. Die Bleioxydverbindung versuchte der Verf. dadurch zu bereiten, dass er das Betaharz längere Zeit mit einem Ueberschusse von Bleioxyd schmolz, die Masse dann mit Alkohol auszog und die Lösung verdampfte. Man erhielt dabei zwar stets durchsichtige, leicht schmelzbare Verbindungen, deren Bleioxydgehalt aber zwischen 25 und 28 p. c. schwankte, so dass eine Analyse unnütz erschien. Die alkalischen Betaresinate sind zäh. — Das Betaharz scheint dieselbe Zusammensetzung zu haben, wie das Alphaharz:

C	76,85	77,04
H	10,08	10,03
O	13,07	12,93
	100,00	100,00

Gammaharz. Wenn man die durch Behandlung des Copals mit absolutem Alkohol erhaltene Lösung durch essigsaures Kupfer fällt, den Niederschlag trocknet und mit Aether behandelt, so bleibt Gammaresinat ungelöst, aber in sehr geringer Menge. Besser und

Digitized by Google

reichlicher erhält man das Gammaharz, wenn man den in absolutem Alkohol unlöslichen Copalantheil mit alkoholischer Kalilauge auszieht, die filtrirte Lösung durch verdünnte Schwefelsäure zersetzt, den Niederschlag vollständig mit Wasser auswäscht, trocknet und durch Wiederauflösung in absolutem, mit etwas Aether versetztem Alkohol von beigemengtem Deltaharz reinigt. — Das Gammaharz ist weiss, pulvrig, sehr leicht, schwerer schmelzbar, als die vorigen, löslich in Alkohol und Aether. Seine Verbindungen sind weder in Alkohol, noch in Aether löslich, nur das Kaliresinat löst sich ziemlich gut in Alkohol, auch in alkoholischer Kalilösung, wenig in Wasser. Die Kupferverbindung ist blau und pulvrig; die Bleiverbindung weiss, schwer schmelzbar. — Dieses Harz, welches die grössere Masse des Copals bildet, enthält weniger Sauerstoff, als die vorigen und scheint $= C_{40}H_{62}O_3$ zu sein:

C	80,70	80,53
H	10,43	10,66
O	8,87	8,77
	100,00	100,00

Das Deltaharz wurde in zu kleiner Menge erhalten, um analysirt werden zu können; frisch gefällt ist es gallertartig; getrocknet, ein weisses, in Alkohol und Aether unlösliches, aber in alkoholischer Kalilauge lösliches Pulver von ziemlich hohem Schmelzpunkte.

Epsilonharz. Der in Kalilauge unlösliche Theil des Copals wird durch Alkohol von 72 p. c. erschöpft, aus dem Rückstande durch Kochen mit Weingeist von 25 p. c. Deltaharz ausgezogen, das Ungelöste erst mit saurem, dann mit reinem kochendem Wasser gewaschen. Das zurückbleibende Harz bildet gallertartige, in Alkohol, Aether, Terpentinöl und Kalilauge unlösliche Klümpchen, welche zu harten Körnern eintrocknen. Pulverisirt man diese und lässt sie an der Luft liegen, so werden sie allmälig löslich. Mit Basen lässt sich das Epsilonharz nicht verbinden. Es scheint $= C_{40}H_{62}O_2$ zu sein.

C	81,16	81,68
H	10,54	10,43
O	8,30	7,89
	100,00	100,00

Der Verf. wird nun zunächst auch den durch Oxydation des Copalpulvers erhaltenen *Copal soluble* näher untersuchen.

Weichen indischen Copal, im Handel als ¼ harter in grossen, ganz weissen, kugligen Thränen von 60—80 Grm. Gewicht vorkommend (äusserlich erdig und unrein, innen aber wasserhell), der bei 100° schmolz, in Terpentinöl schon in der Kälte vollständig, in absolutem Alkohol aber nur wenig löslich war, hat der Verf. analysirt und gefunden:

C	85,30	85,36
H	11,50	11,53
O	3,20	3,11
	100,00	100,00

Digitized by Google

diess, so wie die grosse Aehnlichkeit mancher weicher Copalsorten mit dem Animeharze sprechen ganz für des Verf. Ansicht, dass alle Harze vom Animeharze an durch den weichen Copal zum indischen Copal und Copal von Madagascar nur eine fortlaufende Reihe mit steigendem Sauerstoffgehalte bilden. Der Verf. wird nächstens auch den Copal von Madagascar, so wie das Animeharz näher untersuchen.

Der Verf. schliesst seine Abhandlung mit einer Uebersicht der Resultate von Johnston, Rose, Hess und Laurent über andere Harze, die wir natürlich übergehen können, da alle diese Arbeiten sich im Centralblatte vorfinden. *(Journ. de Pharmacie* 1842. *p.* 301—309 *und* 507—524.*)*

Perrotet bestätigt durch Autopsie, dass die auf Madagascar (und vielleicht auch den gegenüberliegenden Theilen Afrikas) einheimische *Hymenaea verrucosa (Trachylobium Hornemannianum Hayne)*, welche schon Commerson und Gaertner beschrieben, Guibourt und Martius ebenfalls als Copalpflanze aufgeführt haben, und von dem die bekannten klaren Copalstücke mit eingeschlossenen Schmetterlingsblüthen kommen, die Mutterpflanze des Copals von Madagascar und wahrscheinlich auch alles ostindischen Copals sei; denn nach Aussagen ostindischer Kaufleute wird der von Ostindien aus nach Europa kommende Copal gar nicht in Indien gesammelt, sondern durch arabische Schiffer aus Mascate und Zinzibar nach den ostindischen Handelsplätzen gebracht. Diese Leute sollen ihn an den Küsten von Afrika und Madagascar sammeln. So viel ist sicher, dass die Mutterpflanze des sogenannten westindischen Copals, *Hymenaea courbaril*, weder in Ostindien, noch in Afrika oder den nahen Inseln bis jetzt beobachtet worden ist, eben so wenig kommt die *H. verrucosa* in Ostindien vor. Gäbe es also einen wirklich ostindischen Copal, so müsste er von einem andern Baume stammen. Nur in sofern hat P. Unrecht, als er sich für den ersten Entdecker der wahren Abstammung des Copals von Madagascar hält. — Bei dieser Gelegenheit reclamirt er sich auch die Ehre der Entdeckung der wahren Mutterpflanze des *Bdellium*, nämlich der *Heudelotia africana Rich.* (eine *Rhus* verwandte Pflanze), eines dornigen Strauches (den Caillé übrigens auch als wirklichen Baum gesehen hat, wodurch sich Guibourt's Bedenken erledigt, der die grossen und schweren *Bdellium*-Thränen nicht von einem kleinen Strauche ableiten zu können glaubt). P. hat diesen Strauch an hochgelegenen dürren Orten der Senegalufer und andern Stellen des westlichen Afrikas gesehen, doch scheint das in den Handel gebrachte *Bdellium* mehr im innern Hochlande des westlichen Afrika auf ähnliche Art wie das *G. arabicum* gesammelt zu werden. *(Journ. de Pharm.* 1842. *p.* 406—409.*)*

Digitized by Google

Ueber die Verbindungen des Zuckers mit den Basen, von Soubeiran.

Die bis jetzt noch Statt findenden wesentlichen Verschiedenheiten in Liebig's u. Peligot's Ansichten über den Zucker sind folgende: 1) Peligot hält den kryst. Zucker für $C_{24} H_{36} O_{18} + 4aq$, Liebig für $C_{12} H_{18} O_9 + 2aq$; die Entscheidung darüber hängt eigentlich nur von der Constitution der Kochsalzverbindung ab, über deren Zusammensetzung alle einig sind; sie enthält ausser wasserfreiem Zucker 3 Aq. und 1 At. Chlornatrium, und es fragt sich nur, ob die mit 3 Aq. und Na Cl_2 verbundene Zuckermenge 2 oder 1 Atom bedeute. Da alle übrigen Verbindungen des Zuckers nach beiden Ansichten erklärlich sind, kommt wenig darauf an. Soubeiran entscheidet sich für Peligot. 2) Nachdem hinreichend bewiesen ist, dass die Bleiverbindung $C_{12} H_{18} O_9 + 2$ PbO (oder $C_{24} H_{36} O_{18} + 4$ PbO) kein Caramel, sondern unveränderten Zucker enthält, also die dem kryst. Zucker völlig entsprechende basische Verbindung darstellt, ist nur noch eine Differenz über die Barytverbindung vorhanden. Peligot fand sie bekanntlich $= C_{12} H_{18} O_9 + 2aq + BaO$, so dass also der Zucker in der Verbindung sein ganzes Wasser noch ausser der fixen Basis beibehalten hätte; Liebig macht dagegen aufmerksam, dass bei der Analyse auf die vom Baryt zurückgehaltene Kohlens. keine Rücksicht genommen worden sei, und man daher die Verbindung als $C_{12} H_{18} O_9 + BaO + H_2O$ ansehen müsse. Letztere Ansicht ist auch allerdings viel conformer mit den allgemeinen Gesetzen. Der Zweck vorliegender Abhandlung ist indess, durch Analyse zu zeigen, dass Peligot doch recht habe, und dass Baryt, Kalk u. Alkalien bei ihrer Verbindung mit Zucker das Wasser nicht austreiben.

Soubeiran bemerkt einleitend, dass die hier vorkommenden Verbindungen nicht durch Kupferoxyd allein, selbst nicht einmal durch chroms. Blei vollständig verbrannt werden können. Er bediente sich eines Gemenges von 100 Gr. chroms. Blei und 10 Gr. doppelt chromsaurem Kali, um 1 Gr. jeder Verbindung zu verbrennen; vor der Verbindung befand sich eine lange Säule Kupferoxyd. Die Kohlensäure wurde in einem Liebig'schen Kugelapparate aufgefangen, eine kleine Röhre mit Aetzkalistücken condensirte die der Kalilauge durch das entweichende Gas entrissene Feuchtigkeit; das Wasser wurde in einer Uförmigen Röhre condensirt, welche ein leeres Röhrchen zu Auffangung des flüssigen Wassers, eine Säule Chlorcalcium und eine Säule schwefelsauren Bimsstein enthielt.

Zuckerbaryt: die krystallisirte und bei 100° getrocknete Verbindung enthielt:

C	29,0	28,75	29,4	24 =	1800	29,2
H O	40,0	40,30	40,2	22 =	2474	39,9
BaO	30,8	30,90	31,1	2 =	1914	30,9
	99,8	99,95	100,7		6188	100,0

Digitized by Google

Durch Auflösung der vorigen Verbindung in Zuckersyrup und Fällung mit Alkohol konnte der Verf. keine an Baryt ärmere Verbindung erhalten; der N. enthielt 30 p. c. Baryt. Als er 5 Gr. Barytwasser mit 25 Gr. conc. Zuckerlösung mischte und das Gemisch in eine grosse Menge Holzgeist goss, schlug sich gar nichts nieder.

Zuckerkalk: Ueber die Verbindung des Zuckers mit Kalk existiren bekanntlich verschiedene Angaben; Daniell hat eine Verbindung mit 33 p. c., Osann eine mit 36 p. c. untersucht, Peligot hat eine neutrale Verbindung mit 14 p. c. Zucker erhalten. Soubeiran versetzte Zuckerlösung mit Kalkmilch im Ueberschusse und trocknete die Verbindung in einem kohlensäurefreien Luftstrome. Die Verbindung (deren Kalkgehalt durch Calcination mit Schwefels. als Gyps bestimmt wurde) enthielt:

C	32,9	33,7	33,8	33,5	24 =	1800	33,8
H O	46,3	46,6	46,5	46,5	22 =	2474	46,2
CaO	20,14	20,03	20,13		3 =	1068	20,0
						5342	100,0

Diese Verbindung ist weiss, unkrystallisirbar, in Wasser sehr löslich, in conc. Alkohol unlöslich, von sehr unangenehmem Geschmack.

Um die Verbindung Peligot's zu erhalten, muss man ganz klare wässrige Lösungen von 2 Th. Kalk und 13 Th. Zucker unter stetem Umrühren mischen, filtriren und durch Alkohol fällen — wobei aber die Verbindung gelöst bleibt, wenn Zuckerüberschuss vorhanden war. Es ist daher besser, nach Brendecke Kalkmilch mit Zuckerlösung zu versetzen, bis aller Kalk gelöst ist und die filtrirte Lösung durch Alkohol zu fällen. Diese Verbindung enthält:

C	35,8	35,8	36,30	36,6	24 =	1800	36,1
H O	48,6	49,8	49,77	49,2	22 =	2474	49,6
CaO	14,6	14,4	14,2		2 =	712	14,3
						4986	100,0

sie entspricht also ganz der oben analysirten Barytverbindung.

Zuckerbleioxyd: Der Verf. fällte neutr. essigs. Blei durch basischen Zuckerkalk, bis sich der N. nicht wieder auflösen wollte, klärte dann die Lösung durch ein wenig Bleizucker und fällte durch Alkohol; der bei 100° getrocknete N. enthielt 59,5 p. c. Bleioxyd. — Der vorige Versuch wurde wiederholt, aber der Zusatz von Zuckerkalk so lange fortgesetzt, bis neuer Zusatz keinen N. mehr erzeugte. Der gewaschene und bei 100° getrocknete N. enthielt 58,6 p. c. Bleioxyd. — Endlich wurde neutr. essigs. Blei durch den neutralen Zuckerkalk gefällt, bis kein N. mehr entstand; der gewaschene und bei 100° getrocknete Niederschlag enthielt 59 p. c. Bleioxyd. — In jedem Falle entsteht also die wasserfreie basische Bleiverbindung.

Zuckernatron. Wenn man concentrirte Natron- oder Kalilauge mit alkoholischer Zuckerlösung fällt, so entstehen weiche Niederschläge, welche durch Reiben mit Alkohol mehr Consistenz anneh-

Digitized by Google

men. Brendecke hat diese Verbindungen beschrieben und in der Natronverbindung 8,2 Natron, in der Kaliverbindung 12,6 Kali gefunden, wonach sie = C_{12} H_{18} O_9, NaO (KaO), H_2O wären. Dem Verf. schien diess zweifelhaft. Er bestimmte daher in der bei 100° in kohlensäurefreier Luft getrockneten Natronverbindung das Verhältniss des Natrons zu Kohlenstoff. Er erhielt 35,4 p. c. C. u. 7,385 NaO, woraus er schliesst, dass diese Verbindungen vielmehr alles Wasser des krystallisirten Zuckers noch enthalten, wie die erwähnten Baryt- und Kalkverbindungen, aber nur halb so viel fixe Basis; also: C_{24} H_{16} O_{18}, 4 H_2O, NaO. *(J. de Pharm. 1842. p. 469—480.)*

Bemerkungen über Darstellung des officinellen Antimonoxyds, von Durand.

Der Verf. hatte Gelegenheit, die Beobachtung zu machen, dass das Antimonoxyd bei innerlichem Gebrauche bald brechenerregend wirke, was es eigentlich nicht soll, bald wieder nicht. Nähere Untersuchung belehrte ihn, dass das brechenerregende Antimonoxyd stets nach der Methode des Codex mittels kohlensauren Natrons aus dem Algarothpulver dargestellt war, während ein aus Brechweinstein bereitetes Antimonoxyd nie eine emetische Wirkung hatte. Es ergab sich bald, dass die emetische Wirkung alles aus Algarothpulver oder Antimonchlorür abgeschiedenen Antimonoxyds in einem Gehalte des Präparats an Chlorantimon ihren Grund hatte und diess veranlasst den Verf., die Methode des Codex, die bisher allgemein für die beste, und wenigstens der in der *Pharm. bor.* aufgenommenen weit vorzuziehende Darstellungsmethode für das Antimonoxyd galt, ganz zu verwerfen und zu verlangen, dass man das officinelle Antimonoxyd nur aus gehörig gereinigtem und krystallisirtem Brechweinstein bereite. Die beste Methode dazu ist die Fällung einer kochend heissen Lösung von Brechweinstein in 10 Th. Wasser durch Aetzammoniak in Ueberschuss, kurzes Erhitzen der Flüssigkeit mit dem Niederschlage, Absetzenlassen, Decantiren und Auswaschen des Niederschlags, so lange das Waschwasser noch alkalisch reagirt. Man erhält dabei 40 p. c. des Brechweinsteins an Antimonoxyd, so dass nur 4 p. c. verloren gehen. Durch kohlens. Natron wird nach des Verf. Versuchen immer nur die Hälfte des im Brechweinsteine enthaltenen Antimonoxyds niedergeschlagen, so dass, wenn auch sonst die Fällung in der Siedhitze leicht vor sich geht und der Niederschlag sich gut abscheidet, diese Methode nicht zu empfehlen ist.

Kann nun freilich begreiflicher Weise das auf letztere Art dargestellte Präparat kein Chlor enthalten, so irrt sich, wie Bussy ganz richtig bemerkt, der Verf. doch, wenn er den Chlorgehalt des Antimonoxyds als unzertrennlich von der Methode des Codex ansieht; ein solcher Chlorgehalt findet sich nur, wenn das Präparat schlecht

Digitized by Google

ausgewaschen ist. Unter der Voraussetzung guten Auswaschens behält die Methode des Codex ihren Werth unverändert*. *(Journ. de Ph. 1842. Vol. II. p. 364—373.)*

Darstellung des *Hydrargyrum aceticum*, vom Apotheker Cerutti in Camburg.

Die preussische Pharmakopöe giebt an, dass das *Hydrargyrum aceticum* aus dem *Liq. Hydrargyri nitrici oxydulati* bereitet werden soll. Hierbei ist zu bemerken, dass der Apotheker den vorräthigen *Liquor Hydrargyri nitrici oxydulati*, ehe er ihn zu diesem Präparate nimmt, gehörig auf sein spec. Gew. und darauf, ob das Quecksilber sich wirklich nur als Oxydul darin befindet, prüfen muss. Wird dieser Liquor mit den nach der Pharmakopöe vorgeschriebenen 4 Theilen destillirtem Wasser verdünnt und mit essigsaurem Kali oder Natronlösung vermischt, wobei, wenn eine Trübung oder Niederschlag entstanden sein sollte, etwas wenig reine Salpetersäure zugetröpfelt werden muss, so wird doch der krystallinische Niederschlag so unbedeutend, dass ein bedeutender Antheil des Präparats in der Flüssigkeit gelöst bleibt, den man durch Abdampfen und Krystallisiren nicht erhalten kann, weil es auf diese Weise durch salpetersaures Kali oder Natron verunreinigt wird. Daher bediente ich mich, um ein reines, schönes Präparat zu erhalten, folgenden Verfahrens: 2 Theile krystallisirtes salpetersaures Quecksilberoxydul wurden in einem porzellanenen Mörser gerieben, unter Reiben etwas (27 Tropfen) reine Salpetersäure zugesetzt, und dann in 12 Theilen heissem destillirten Wasser aufgelöst. — Nach dem Erkalten und Filtriren war das spec. Gew. 1,100. Zwei Theile krystallisirtes essigsaures Kali oder Natron wurden in 12 Theilen destillirtem Wasser gelöst und nach dem Erkalten filtrirt; hierauf beide Lösungen noch

---

* Es wird nicht unpassend sein, hier auf die von Liebig in seinem Handwörterbuche empfohlene Methode zu Darstellung des Antimonoxyds wieder aufmerksam zu machen. Sie besteht darin, dass man 3 Th. reines, höchst fein gepulvertes metall. Antimon in einer Porzellanschale mit 7 Th. Schwefelsäurehydrat ($SO_3 + aq$) so lange erhitzt, bis alle metallischen Theile verschwunden sind. Es oxydirt sich dabei das Antimon unter Entwicklung von schwefliger S. zu neutr. schwefels. Antimonoxyd. Die weisse Salzmasse wird mit kaltem, zuletzt mit kochendem Wasser behandelt, und der unlösliche Rückstand von bas. schwefels. Antimonoxyd mit kohlens. Natron oder Kali digerirt. Der gehörig ausgewaschene Rückstand ist reines, höchstens bei unvollständiger Oxydation mit kleinen metall. Antimontheilchen gemengtes Antimonoxyd. Die ersten Waschwässer enthalten etwas Antimonoxyd, aber so wenig, dass es nicht der Mühe verlohnt, sie durch Alkalien zu fällen.

Die Red.

Digitized by Google

heiss vermischt. Die Mischung geht sogleich ins Schwarzgrauliche über, nach dem Erkalten ins schmutzig Weissgraue. Nach dem Abgiessen der Flüssigkeit sammelt man die silberglänzenden, weissen, biegsamen, schwach metallisch schmeckenden Schuppen auf dem Filter, wäscht sie mit destillirtem Wasser ab und trocknet sie zwischen Fliesspapier. *(Originalmittheilung.)*

Ueber eine neue Säure des Schwefels, von Fordos und Gelis.

Kaum sind wir durch Langlois mit der geschwefelten Unterschwefelsäure $S_3 O_5$ beschenkt worden, so entdecken die Verf. eine Säure, die auf 5 At. Sauerstoff 4 At. Schwefel enthält und von ihnen *Acide hyposulfurique bisulfuré*, zweifach geschwefelte Unterschwefelsäure genannt wird. — Wenn Jod mit einem unterschwefligsaurem Salze zusammenkommt, entsteht nach der gewöhnlichen Ansicht, wie bei der schwefligen Säure, Schwefels. und Jodwasserstoff. Diese Ansicht ist aber unrichtig. Unterschweflige Salze absorbiren sehr viel Jod, ohne Schwefelsäure zu bilden; denn unterschwefligsaurer Baryt, mit seinem 4—5fachen Gewichte Wasser verdünnt, bleibt dabei ganz klar. Die Verf. untersuchten die Reaction näher unter Anwendung eines ganz reinen, nach genauen Analysen in der That die Zusammensetzung $S_2 O_2$, NaO, 5 aq habenden krystallisirten unterschwefligsauren Natrons.

Eine Auflösung des unterschwefligsauren Natrons löst Jod schnell auf, ohne dass die Neutralität der Lösung gestört oder die Flüssigkeit gefärbt wird, erst nach vollendeter Sättigung tritt Gelbfärbung ein. Es entwickelt sich weder schweflige Säure noch setzt sich Schwefel ab; die Lösung wird durch Barytsalze nicht gefällt. Die Quantität des aufgelösten Jods beträgt die Hälfte vom Gewichte des kryst. unterschwefligs. Natrons. In der Flüssigkeit befindet sich ein alkalisches Jodmetall. Lässt man die Flüssigkeit lange stehen und erhitzt sie bis zum Sieden, so zersetzt sie sich, es entwickelt sich schweflige Säure, Schwefel fällt nieder und die Flüssigkeit enthält Schwefels., also ganz wie bei der Säure von Langlois, nur dass die Menge des gefällten Schwefels doppelt so gross ist. Die bei Auflösung des Jods im unterschwefligs. Natron Statt findende Reaction kann hiernach wohl nur folgende sein; $2\,NaO, S_2 O_2 + J_2 = NaJ_2 + NaO, S_4 O_5$.

Alle anderen unterschwefligsauren Salze absorbiren ganz wie das Natronsalz ½ Aequiv. Jod. Wendet man unterschwefligs. Bleioxyd an, so fällt Jodblei nieder und das Bleisalz der neuen Säure bleibt rein in Auflösung. Durch Zersetzung mit Schwefelwasserstoff kann man dann die Säure isoliren. — Noch besser jedoch eignet sich zu Darstellung der Säure das Barytsalz. Man rührt unterschwefligsauren Baryt mit wenig Wasser an und setzt Jod zu, dabei verschwindet der unterschwefligsaure Baryt allmälig und Jodbaryum nebst dem

Digitized by Google

neuen Barytsalze gehen in Auflösung, bald aber fällt das neue Salz, weil es nicht genug Wasser mehr vorfindet, in Flocken wieder nieder und nach vollendeter Sättigung hat man einen dicken Brei, aus dem man durch conc. Alkohol den Jodüberschuss und das Jodbaryum leicht ausziehen kann. Das rückständige weisse Pulver wird in möglichst wenig Wasser gelöst und dann durch freiwillige Verdunstung der Lösung oder Zusatz von Weingeist leicht Krystalle gewonnen. Diese Krystalle sind vollkommen luftbeständig, in der Hitze dagegen geben sie Wasser, Schwefel, schweflige Säure aus und hinterlassen ein schwefels. Salz. Löst man das Salz in 100 Th. Wasser und behandelt es mit Chlorgas, so erhält man zunächst allen Baryt als schwefelsauren; filtrirt man und fällt das Filtrat mit salpeters. Baryt, so erhält man eine noch dreimal grössere Menge von schwefels. Baryt, so dass also offenbar 4 At. Schwefel auf 1 At. Baryt in dem Salze sind. Die Flüssigkeit enthält ausserdem auf jedes Aeq. angewendeten Salzes 7 Aeq. Salzsäure, so dass also noch 7 At. Wasser zersetzt werden mussten, um den Sauerstoff für 4 At. Schwefels. zu liefern; Beweis, dass die Säure selbst 5 At. Sauerstoff enthält. — Die neue Säure lässt sich aus dem Barytsalze ganz nach dem von Gay-Lussac und Walter bei der Unterschwefels. beobachteten Verfahren isoliren. Sie lässt sich ziemlich weit concentriren, ist farblos und durchsichtig, zerfällt in der Hitze in Schwefel, schweflige S. und Schwefels. Sie wird von Salzs. und Schwefels. nicht verändert, Salpeters. aber scheidet Schwefel ab. Sie fällt Zink-, Eisen- und Kupfersalze nicht, dagegen weiss Zinnchlorür und Quecksilberchlorid; gelblich, durch Säureüberschuss schwarz werdend, salpeters. Quecksilberoxydul; weiss, später gelblich werdend, salpeters. Silber. Diese Charaktere unterscheiden die neue Säure hinreichend. *(Comptes rendus XV. pag.* 920—923.*)*

Kleinere Mittheilungen.

Ueber Cantharidenvergiftung in chemisch-gerichtlicher Beziehung hat Poumet eine sehr ausführliche Abhandlung bekannt gemacht, aus der sich ergiebt, dass keine chemische Untersuchung eine solche nachweisen kann, wohl aber in den erbrochenen oder Faecal-Materien, in den Contentis, endlich auf der Oberfläche der ausgespannten und getrockneten Häute des Darmkanals ohne Ausnahme, die sich durch ihren eigenthümlichen Farbenglanz verrathenden Flügeldeckentheile angetroffen und leicht unterschieden werden. Bei genauer Betrachtung ist es nicht wohl möglich, diese Reste mit Metallblättchen (besonders Staniol) oder den Flügeldecken anderer Käfer zu verwechseln. Charakteristisch ist auch, dass sie auf den ausgespannten und getrockneten Häuten, ohne merklich über ihre Fläche sich zu erheben, so fest haften, als wenn sie integrirende Theile wären. Wenn die Cantharidden erst nach dem Tode eingebracht sind, so werden sie sich natürlich nur im Oesophagus und Magen oder im Rectum finden und zwar in Partien beisammen, während sonst die Reste durch den ganzen Tractus vertheilt zu sein pflegen. — Uebrigens versteht sich, dass die Beobachtung solcher Reste

Digitized by Google

den Untersuchenden nicht etwa von Anstellung einer chemischen Untersuchung auf andere Gifte abhalten darf. (*Annal. d'Hyg.* 1842. *Oct. p.* 347—419.)

Die Kernsubstanz der Blutkörperchen, wie sie durch langes Auswaschen geschlagenen Froschblutes erhalten wird und die Maitland Nuclein nennt, Simon aber wegen des Verhaltens zu Essigs. für Faserstoff hält, ist wohl nach J. Vogel eher geronnenes Albumin, da Froschblutkörperchen in Essigs. sehr lange ihre Form beibehalten. Huenefeld u. Nasse halten bekanntlich die Kerne der Blutkörperchen für Fett. (*Wagner's Lehrb. der Physiolog. 2te Aufl. S.* 230.)

Menstrualblut. J. Vogel hatte Gelegenheit, das Menstrualblut einer an *Prolapsus uteri* leidenden gesunden Frau sehr rein aufzufangen. Es war intensivroth, dicklich, schleimig, zeigte selbst nach 24 Stunden noch keine Neigung zur Coagulation. Nach längerem Stehen in einem Cylindergläschen sonderte es sich in farbloses Serum und einen rothen Bodensatz von Blutkörperchen. Das Serum war deutlich alkalisch. Die mikrosk. Untersuchung zeigte ausser den normalen Blutkörperchen in grosser Zahl, noch ziemlich viele grössere, runde, farblose Lymphkörperchen, endlich sehr kleine Körnchen ohne erkennbare Structur. Keine Spur von Faserstoffschollen. Essigs. bewirkte eine zarte Gerinnung von Schleim, sonst wirkten Reagentien wie auf gewöhnliches Blut. Das zu Anfange der Periode gesammelte Blut enthielt 839 Wasser, 161 feste Theile, das zu Ende gesammelte 837 Wasser u. 163 feste Bestandtheile. Das Serum bestand aus 935,3 Wasser u. 64,7 festen Theilen, wovon 6,4 feuerbeständige Salze. (*Wagner's Physiologie 2te Auflage. S.* 236.)

Gallenfarbstoff im Blute hat J. Vogel oft auch bei nicht gelbsüchtigen Personen gefunden. Das Serum ist dann gewöhnlich gelblichgrün und vorsichtig zugesetzte Salpeters. bewirkt eine grasgrüne Färbung sowohl der Flüssigkeit, als des gefällten Eiweisses, welche durch mehr Salpeters. blau und später röthlich wird. (*Wagner's Physiolog. 2te Aufl. S.* 237.)

Decoctum Zittmanni in Pillenform; so könnte man folgendes Mittel nennen, dessen sich Herschmann in Fällen, wo das *Decoctum Zittmanni* indicirt schien und die Verhältnisse die Anwendung des Decocts selbst unmöglich machten, mit ganz gleichem Erfolge bedient hat: ℞ *Pulv. fol. Senn. sine stipit.* 3jjj, *Pulv. Rad. Jalap.* 3j, *Sulph. aurat. antim.* gr. vjjj, *Pulv. medull. tign. Sarsap.* 3jj. *Extr. guaj.* 3jß, *Extr. stipit. Dulcam*, q. s. *ut f. pilul.* pd. gr. jjj. *Consp. pulv. irid. flor. S.* Viermal täglich 4—6 Stück. Der Verf. scheint es also für erwiesen zu halten, dass im *Decoct. Zittmanni* kein Quecksilber ist. (*Oster. medic. Wochenschr.* 1842. *No.* 51.)

Aqua chalybeata von Bewley und Evans in Dublin ist eine Auflösung von 13 Gr. citronens. Eisenoxyd in 6 Unzen starkem kohlensaurem Wasser. Es soll diess eine der angenehmsten und leicht zu vertragenden Formen der Anwendung des Eisens sein. (*Dubl. med. Press. No. CCII.*)

Globuli martiales. Um Stahlkugeln zu bekommen, die nicht rissig werden, wird nach Sklepinski die Masse in kleinen Stücken in der Trockenkammer völlig ausgetrocknet, pulverisirt, abgewogen, dann das Pulver mit Wasser im Mörser zu einer steifen Masse angestossen, wieder gewogen und nun die erforderliche Anzahl Kugeln formirt. (*B. R. XXV. p.* 232.)

Digitized by Google

Anzeiger.

Die Gebühren für die Zeile oder deren Raum sind 2 Ngr. — Alle angezeigten Bücher sind durch *Leopold Voss* in *Leipzig* zu beziehen.

Im Verlage der Unterzeichneten ist so eben erschienen:

Die organische Chemie

in ihrer Anwendung auf

Physiologie und Pathologie

von

Dr. Justus Liebig.

Zweite, unveränderte Auflage.

gr. 8°, fein Velinpapier, geh. Preis: 2 Rthl.

Die organische Chemie

in ihrer Anwendung auf

Agricultur und Physiologie

von

Dr. Justus Liebig.

Vierte Auflage. gr. 8°, fein Velinpapier, geh. Preis: 2 Rthl.

Die vierte, eben die Presse verlassende Auflage des letztern Werkes, so wie die zweite Auflage des erstern, welche unmittelbar nach dem Erscheinen desselben nöthig wurde, mögen das volle Interesse bethätigen, welches die Wissenschaft an den für den Chemiker, Arzt und Agronomen so unendlich wichtigen Forschungen des berühmten Verfassers nimmt.

Anleitung

zur

qualitativen chemischen Analyse.

Für Anfänger bearbeitet von

Dr. C. Remigius Fresenius,

Assistent am chemischen Laboratorium der Ludwigs-Universität zu Giessen.

Mit einem Vorworte von Dr. **Justus Liebig.**

Zweite vermehrte und verbesserte Auflage.

gr. 8°, mit in den Text gedruckten Holzschnitten, geh. Preis: 1⅓ Rthl.

Als vollgültige Empfehlung dieses Werkes dürfen wir die Vorrede des Herrn Professor **Liebig** anführen, in welcher er die Methode des Herrn Verfassers, der im Giessener Universitäts-Laboratorium den Unterricht der Anfänger in der Mineral-Analyse leitet, Allen empfiehlt, welche sich in den Anfangsgründen derselben unterrichten wollen, und das Buch als besonders geeignet für den Gebrauch in Lehranstalten und namentlich für Apotheker, bezeichnet.

Diese zweite sehr vermehrte und verbesserte Auflage ist nach Jahresfrist nöthig geworden.

Braunschweig, im November 1842.

Friedrich Vieweg und Sohn.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Hirschfeld.

Digitized by Google

Pharmaceutisches

Central Blatt.

15. Febr. 1843. № 7.

Redaction: *Dr.* A. Weinlig.

INHALT. Ueber die Constitution der Schwefelblausäure und Ueberschwefelblausäure, über Cyanoxysulfid, Thiocyanwasserstoffsäure und Mellon, von VOELCKEL. — Ueber die Zusammensetzung des Glycyrrhizins, von A. VOGEL jun. — Ueber die Darstellung des Chinins und Cinchonins und über die Unterscheidung dieser beiden Alkaloide, vos CALYERT. — Ueber die zu erwartende neue Auflage der preussischen Pharmakopöe, vom Medicinalrath Dr. KLOSE.

KL. MITTH. Oleometer. — Kiesteine. — Analyse eines Uterinpolypen. — Lithofellinsäure.

Ueber die Constitution der Schwefelblausäure u. Ueberschwefelblausäure, über Cyanoxysulfid, Thiocyanwasserstoffsäure und Mellon, von VOELCKEL.

Der Verf. hat bekanntlich in einer im vorigen Jahrgange mitgetheilten Abhandlung gezeigt, wie die Schwefelblausäure durch verdünnte Säuren und Chlor zersetzt werde, wie man demnach zu verfahren habe, wenn man reine Schwefelblausäure darstellen wolle. Er bemerkt, dass die Zersetzung der Schwefelblaus. beim Kochen mit Wasser wohl davon abhänge, dass dann ein Theil der Schwefelblaus. gegen den andern die Rolle der verdünnten Säure übernehme. Der Verf. hatte aus den in der erwähnten Abhandlung angegebenen Thatsachen geschlossen, dass man Schwefelblaus. und Ueberschwefelblaus. nicht als Wasserstoffsäuren besonderer Radikale, sondern als Sulfosäuren, als Verbindungen von Schwefelcyan mit Schwefelwasserstoff ansehen müsse. LIEBIG hatte in einer allgemein gehaltenen Anmerkung zu des Verf. Abhandlung sich dagegen ausgesprochen. Der Verf. führt nun folgende Thatsachen zu Begründung seiner Ansicht an:

Untersucht man das Verhalten der metallischen Schwefelverbindungen zu verdünnten Säuren, so findet man, dass alle diejenigen, deren Schwefelmetalle in der Kälte durch dieselben nicht zersetzt werden, von diesen auch keine Veränderungen erleiden. Schwefelcyankupfer, Schwefelcyansilber, Schwefelcyanquecksilber werden durch verdünnte Säuren in der Kälte gar nicht angegriffen. Diese Verbindun-

Digitized by Google

gen entstehen sogar aus sehr stark sauren Flüssigkeiten, während dagegen aus anderen, deren Schwefelverbindungen durch verdünnte S. zerlegt werden, Schwefelblausäure ausgetrieben wird. — Die Ueberschwefelblausäure, die sonst eine so schwache Säure ist, dass sie aus ihren Verbindungen mit Alkalien schon durch Essigsäure abgeschieden wird, zersetzt Metallsalze, welche die stärksten Säuren enthalten, z. B. das schwefelsaure Kupferoxyd, und scheidet die S. daraus ab. Betrachtet man die Metallverbindungen, welche auf diese Weise durch die Ueberschwefelblaus. zersetzt werden, so findet man, dass es gerade wieder solche sind, welche auch durch freien Schwefelwasserstoff gefällt werden, z. B. Silber-, Blei-, Kupfer-, Quecksilbersalze etc., während dagegen andere, durch freien Schwefelwasserstoff aus sauren Auflösungen nicht fällbare, auch von der Ueberschwefelblausäure nur aus alkalischen Lösungen gefällt werden, z. B. die Zinksalze. Die grösste Analogie mit diesem Verhalten zeigen die Körper, welche aus der Vereinigung des Cyans mit dem Schwefelwasserstoffe entstehen, über deren rationelle Zusammensetzung auch nicht der geringste Zweifel obwalten kann, da sie aus der directen Verbindung dieser beiden Gase hervorgehen, und ausserdem die eine in die andere durch Aufnahme und Abgabe von Schwefelwasserstoff umgewandelt werden kann. Diese beiden Körper, der rothe sowohl als der gelbe, fällen auch nur solche Metallsalze, welche auch durch freien Schwefelwasserstoff zersetzt werden, und ihre Metallverbindungen verhalten sich gegen verdünnte Säuren, wie die der Schwefelblausäure u. Ueberschwefelblausäure.

Nicht minder interessant ist das Verhalten der Schwefelcyanverbindungen gegen Schwefelwasserstoff. Nach der in der ersten Abhandlung aufgestellten Theorie konnten nur die Schwefelcyanverbindungen derjenigen Metalle, deren Schwefelverbindungen schwächere Schwefelbasen als Schwefelwasserstoff sind, durch letzteren zerlegt werden. Bei der Untersuchung hat es sich bestätigt, dass die meisten Schwefelcyanverbindungen durch Schwefelwasserstoff entweder gar nicht, oder nur in geringer Menge zerlegt werden, und dass nur solche eine vollständige Zersetzung erleiden, deren Metalle sehr elektronegativ sind, Quecksilber, Silber, während dagegen andere, die mehr elektropositiv sind, nicht verändert werden, Kupfer, Blei.

Leitet man in Wasser, in welchem sich Schwefelcyanblei aufgeschlemmt befindet, Schwefelwasserstoff, so findet wohl eine Zersetzung Statt, indem sich Schwefelblausäure und Schwefelblei bilden; die Menge Schwefelcyanblei jedoch, die auf diese Weise zerlegt wird, ist nur unbedeutend. Sobald eine geringe Menge Schwefelblaus. gebildet ist, hört alle fernere Zersetzung auf; filtrirt man diese sehr verdünnte Schwefelblausäure, welche noch stark nach Schwefelwasserstoff riecht, ab, und bringt man in dieselbe wieder Schwefelcyanblei, so wird dasselbe auch nicht im geringsten verändert, man mag in die Flüssigkeit noch so lange Schwefelwasserstoff leiten. Verdünnt man diese Flüssigkeit mit noch mehr Wasser, so findet noch keine Zersetzung Statt; sättigt man aber diese verdünnte Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff, so findet man, dass sich nach längerer Zeit wieder eine geringe Menge

Digitized by Google

Schwefelblei abscheidet, bis sich die gebildete Schwefelblausäure mit dem noch vorhandenen Schwefelwasserstoffe wieder ins Gleichgewicht gesetzt hat, dann hört die Zersetzung wieder auf. — Das Schwefelcyankupfer verhält sich auf dieselbe Weise gegen Schwefelwasserstoff. Es wird von letzterem noch weniger angegriffen als das Schwefelcyanblei. Die weisse Farbe desselben geht bei der Behandlung mit Schwefelwasserstoff nur in eine bräunliche über. — Schwefelcyansilber und Schwefelcyanquecksilber dagegen werden durch Schwefelwasserstoff vollständig zerlegt.

Dieselbe Zersetzung, welche Schwefelwasserstoff bei den Schwefelsalzen des Bleis hervorbringt, bewirkt das Wasser bei den Sauerstoffsalzen desselben. Kocht man eine Auflösung von essigsaurem Bleioxyd, die schwach sauer reagirt, längere Zeit, so wird sie so alkalisch, dass sie ein stark gerötheles Lakmuspapier wieder bläut. Das Wasser treibt nämlich beim Auflösen des neutralen essigs. Bleioxyds, durch die grosse Menge, in der es vorhanden ist, eine geringe Menge Bleioxyd aus. Dieses letztere scheidet sich aber als solches nicht ab, weil es sich mit einem andern Theile des neutralen Salzes zu einem basischen verbinden kann. Bei gewöhnlicher Temperatur schon, beim Kochen jedoch viel schneller, verdunstet das essigsaure Wasser, daher bemerken wir sehr häufig, dass eine längere Zeit aufbewahrte essigs. Bleilösung alkalisch reagirt. Kommt nun eine solche alkalische Lösung mit Kohlensäure in Berührung, so bildet sich kohlens. Bleioxyd, indem das basische Salz wieder durch die Kohlensäure zersetzt wird. Gewiss bringt das Wasser noch bei vielen Metallsalzen eine ähnliche Zersetzung hervor; wir bemerken sie aber nicht, indem die Oxyde sich nicht als solche abscheiden, sondern mit einem andern Theile des neutralen Salzes basische Verbindungen eingehen, die sehr häufig in Wasser auflöslich sind. Vielleicht beruht die saure Reaction, die die meisten Metallsalze zeigen, auf einer solchen Zersetzung durch das Wasser.

Die Ueberschwefelcyanverbindungen dagegen, z. B. das Ueberschwefelcyanblei, werden durch Schwefelwasserstoff zwar schwierig, aber vollständig zersetzt. Es erklärt sich diess sehr leicht, indem die Ueberschwefelblausäure in Wasser beinahe unlöslich ist, und daher die Einwirkung des Schwefelwasserstoffs nicht hindern kann. Der Grund der Zersetzung ist der nämliche, wie der des schwefelsauren Kalis durch Borsäure, bei einer Temperatur, wo die Schwefels. flüchtig ist.

Betrachtet man diese beiden Säuren als Wasserstoffsäuren besonderer Radikale, so ist man nicht im Stande, eine Erklärung über das Verhalten dieser Verbindungen zu geben.

Für den durch Einwirkung von Chlor auf Schwefelcyankalium bei Gegenwart von Wasser erhaltenen gelben Körper, den V. einstweilen Cyanoxysulfid nennt, stellt V. die Formel $C_8\ N_8\ H_4\ O\ S_8$ auf, ohne damit weitere theoretische Betrachtungen zu verknüpfen. Liebig denkt sich denselben $= C_6\ N_6\ S_6 + C_2\ N_2\ H_2\ S_2 + H_2O$.

Aus dem Verhalten des Cyanoxysulfids besonders gegen Kali geht hervor, dass obige Ansicht nicht die richtige sein kann.

Digitized by Google

V. hat bereits angegeben, dass das Cyanoxysulfid, wenn man es in der Kälte mit einer concentrirten Kalilösung zusammenreibt, und dann eine grosse Menge Wasser hinzufügt, sich vollständig auflöst. Wollte man nun annehmen, dasselbe sei auf obige Weise gruppirt, und das darin supponirte Schwefelcyan $C_2 N_2 S_2$ sei ein Radikal, so wäre es doch sehr wahrscheinlich, dass sich beim Auflösen des Cyanoxysulfids in Kali Schwefelcyankalium bilden müsse, gleich wie Cyankalium entsteht, wenn man Cyan und Kali mit einander in Berührung bringt. Man findet aber keine Spur einer Schwefelcyanverbindung weder in der alkalischen Flüssigkeit, noch in der durch Zersetzung derselben mit Salzsäure erhaltenen sauren, wobei bekanntlich das Cyanoxysulfid wieder unverändert abgeschieden wird. Kocht man aber diese alkalische Lösung einige Zeit, so findet eine Zersetzung Statt; es bildet sich Schwefelcyankalium, Schwefelkalium, und ein anderer gelber Körper, der von PARNELL den Namen Thiocyanwasserstoffsäure erhalten hat. Diese letztere Substanz enthält auf gleiche Atome Kohlenstoff mehr Schwefelatome als die Schwefelblausäure. Betrachtet man nun das Cyanoxysulfid auf obige Weise aus Schwefelcyan, Schwefelblausäure und Wasser zusammengesetzt, so lässt sich die Bildung der Thiocyanwasserstoffsäure, so wie die des Schwefelkaliums, nicht erklären; denn wir wissen, dass eine Schwefelcyanverbindung, z. B. Schwefelcyankalium, durch Behandlung mit Kali keine höhere Schwefelungsstufe des Cyans hervorbringen kann, da im Gegentheile die Ueberschwefelblausäure mit einem Alkali in Schwefel und eine Schwefelcyanverbindung zerfällt.

Gehen wir aus von diesen Thatsachen, so müssen wir annehmen, dass in dem Cyanoxysulfid schon eine höhere Schweflungsstufe enthalten und ein Theil Cyan mit Sauerstoff statt Schwefel verbunden ist, so dass die rationelle Zusammensetzung desselben, da es sich wie eine Säure verhält, indem es mit den Basen ohne Zersetzung Verbindungen eingehen kann, folgende ist: $C_8 N_8 S_6 O + H_4 S_2$.

Das Cyanoxysulfid ist dann auf die Weise aus der Schwefelblausäure entstanden, dass in 4 At. derselben die Hälfte des darin enthaltenen Schwefelwasserstoffs durch das Chlor in der Art zersetzt wurde, dass sich Salzsäure bildete, und der dadurch abgeschiedene Schwefel sich noch mit dem Radikal verband, wodurch auf ähnliche Weise, wie aus einem Sulfhydrat durch Entziehung des Wasserstoffs eine höhere Schweflungsstufe entsteht, sich hier eine höhere Schweflungsstufe des Cyans bilden musste. Zugleich wirkte das Chlor auch noch zersetzend auf das Wasser, und der dabei freigewordene Sauerstoff verband sich nebst dem Schwefel mit dem Radikal.

Was die Thiocyanwasserstoffsäure betrifft, so ist diese nur ein intermediäres Zersetzungsproduct, und scheint keine einfache Substanz zu sein. Bei jeder Darstellung, selbst aus einem und demselben Material, erhält man eine Substanz, die nicht ganz mit einer andern auf dieselbe Weise dargestellten weder in ihren physikalischen Eigenschaften, noch in ihrer chemischen Zusammensetzung übereinstimmt. Eine solche Substanz, die, nach der Angabe von PARNELL,

Digitized by Google

durch längeres Kochen des Cyanoxysulfids mit verdünnter Kalilauge bereitet worden war, besass zwar im Allgemeinen die Eigenschaften, wie sie PARNELL angiebt; sie war jedoch viel schwieriger in Alkohol auflöslich, als es nach PARNELL der Fall ist; sie brauchte wenigstens 500 Theile kochenden Alkohols. Es zeigte sich hierbei, dass, wenn eine solche Substanz wiederholt mit Alkohol ausgezogen wurde, die ersteren Portionen des Alkohols viel intensiver gelb gefärbt waren, als die letzteren. Es blieb selbst nach mehrmaligem Auskochen mit Alkohol ein Rückstand, der aber nicht schwarz, wie PARNELL angiebt, sondern gelblichweiss gefärbt war. Kocht man die durch Abdestilliren des Alkohols erhaltene Thiocyanwasserstoffsäure neuerdings mit Kali, so findet wieder eine Zersetzung unter Bildung von Schwefelcyankalium Statt. Man erhält daher auch bei der Darstellung dieser sogenannten Thiocyanwasserstoffsäure eine im Vergleich zur Quantität angewandten Cyanoxysulfids nur geringe Menge.

Bei der Analyse dieser Substanz erhielt V. folgende Resultate:

	VOELCKEL.	PARNELL.
C	16,77	17,59
N	19,71	20,37
H	1,78	1,76
S	58,76	55,16
O	2,98	5,12
	100,00	100,00

In einer Note zu der Abhandlung von PARNELL führte LIEBIG an, dass das Cyanoxysulfid bei gelindem Erwärmen in trocknem Chlorgas den grössten Theil seines Wasserstoffs verliere, und dann beim Erhitzen nur Spuren von Schwefelblausäure liefere. Diese Angabe ist aber nur zum Theil richtig. Die Ursache nämlich, warum dieser so behandelte Körper beim Erhitzen keine Schwefelblausäure liefert, ist die, dass er keinen Schwefel mehr enthält, wohl aber noch Wasserstoff. Unterwirft man nämlich das Cyanoxysulfid der Einwirkung von Chlor, so findet bei gewöhnlicher Temperatur keine Veränderung Statt, bei ungefähr 100° C. jedoch nimmt die Zersetzung ihren Anfang, aber sie ist selbst bei 200° nicht vollständig, es entweicht bei dieser Temperatur Chlorschwefel nebst Salzsäure. Um aber allen Schwefel auszutreiben, muss man noch stärker erhitzen, wobei dann ausser Chlorschwefel und Salzsäure sich noch Chlorcyan bildet, während im Rückstande eine gelbe Substanz bleibt, die beim Glühen unter Entwicklung von Cyan vollständig verschwindet. Dieser zurückbleibende Körper ist daher Mellon; dieses enthält aber immer Wasserstoff. Die Einwirkung, welche das Chlor auf das Cyanoxysulfid ausübt, ist daher die, dass es demselben allen Schwefel, so wie einen Theil Wasserstoff entzieht, während ein Körper zurückbleibt, der aus Kohlenstoff, Stickstoff, Wasserstoff und Sauerstoff besteht.

LIEBIG behauptet, die Ueberschwefelblausäure zerlege sich schon bei 150° vollständig, und zwar blos in Schwefelkohlenstoff, Schwefel und den graugelben Körper (n. LIEBIG Mellonwasserstoffsäure).

Digitized by Google

V. hat die Versuche mit derselben Ueberschwefelblausäure, wovon er einen Theil an Liebig gegeben hatte, wiederholt, und seine früheren Angaben bestätigt gefunden. Selbst längere Zeit einer Temperatur von 200° ausgesetzt, ist die Zersetzung der Ueberschwefelblausäure nur gering. Erst bei einer Temperatur, die nahe an 300° liegt, ist die Zersetzung vollständiger, aber selbst bei dem Siedpunkte des Schwefels ist die Zersetzung noch nicht vollständig, denn erhitzt man dieselbe noch stärker, so entweichen noch geringe Mengen Schwefelblausäure und Schwefel.

Der hierbei zurückbleibende graugelbe Körper hat weder die Zusammensetzung des Mellons $C_6 N_8$, noch die der Mellonwasserstoffsäure $C_6 N_8 H_2$.

Das Mellon, welches von Liebig entdeckt wurde, und, nach ihm, die Zusammensetzung $C_6 N_8$ besitzt, kann bekanntlich auf verschiedene Weise erhalten werden, z. B. durch Erhitzen des Cyanoxysulfids, durch Schmelzen von Schwefelcyankalium in trocknem Chlorgas * etc. Aber der auf diese verschiedenen Weisen dargestellte Körper zeigt grosse Verschiedenheiten sowohl in seinen physikalischen als chemischen Eigenschaften. Die Farbe desselben wechselt vom Grauen durch das Gelbe ins Braune. Noch grössere Differenzen zeigt er aber in seiner chemischen Zusammensetzung. Während man annahm, er bestehe blos aus Kohlenstoff und Stickstoff, enthält er immer Wasserstoff und manchmal auch noch Sauerstoff. Selbst aus einem und demselben Material erhalten, zeigt dieser Körper bei der Analyse Differenzen, die, was den Kohlenstoff betrifft, oft 6 Proc. betragen. Ungeachtet der vielen Zeit und Mühe, die V. schon auf die Untersuchung dieser auf verschiedene Weise erhaltenen Substanzen zerwandt hat, ist er noch nicht im Stande, etwas Bestimmtes über die rationelle Zusammensetzung derselben zu sagen. Die grösste Schwierigkeit bei ihrer Untersuchung besteht darin; sie frei von Schwefel darzustellen. Selbst wenn man nur so viel frei davon erhalten will, als zu einer Analyse nöthig ist, muss man diese Substanzen beinahe eine Stunde lang einer schwachen Glühhitze aussetzen; hierbei verliert man indessen wieder die grösste Menge des Materials. Je nachdem nun die Temperatur bei dieser Operation etwas höher oder niedriger war, zeigen diese so erhaltenen Substanzen eine grosse Verschiedenheit in der

* Um das verschiedene Verhalten der Schwefelcyanverbindungen zum Chlor zu erklären, nahm V. früher an, bei Liebig's Versuchen über das Schwefelcyankalium habe das Chlor noch eine geringe Menge von Salzsäure enthalten. Diess war nicht richtig. Selbst bei reinem Chlorgas erhält man beim Schwefelcyankalium in geringer Menge ein gelbrothes Product in dem Halse der Retorte, so wie im Rückstande neben Chlorkalium eine, dem Volumen nach grosse, dem Gewichte nach kleine Menge Mellon. Die Ursache, warum diese beiden Substanzen sich beim Schwefelcyankalium bilden, ist die, dass dasselbe, so wie die meisten Schwefelcyanverbindungen, selbst nach längerem Schmelzen noch eine kleine Menge Wasser zurückhält.

Digitized by Google

Zusammensetzung. Sieben Portionen, nach verschiedenen Methoden dargestellt, gaben folgende Resultate:

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII*.
C	31,63	36,01	37,02	32,17	36,52	32,49	35,07
N							
H	1,42	1,75	1,91	2,03	1,77	1,89	2,09
		6 = 39,12			6 = 38,71		
		8 = 60,88			8 = 60,23		
					2 = 1,06		
		100,00			100,00		

Es bedarf blos eines Blickes auf die gefundenen und berechneten Zahlen, um sich zu überzeugen, dass das von Liebig angenommene Radikal $C_6 H_8$ auf die von ihm angegebenen Methoden nicht erhalten wird. Man könnte zwar einwenden, dasselbe sei doch darin, und zwar mit einem anderen Körper gemengt, enthalten. In einer späteren Abhandlung aber, welche die Zersetzungsproducte der Schwefelblausäure und Ueberschwefelblausäure bei verschiedenen Temperaturen umfasst, wird V. zeigen, dass die rationelle Zusammensetzung dieser Körper eine von der bisherigen Ansicht ganz verschiedene ist.

Man kann sich nun sehr leicht überzeugen, dass die meisten der obigen Körper noch Sauerstoff enthalten, wenn man dieselben in einer engen Glasröhre bei Ausschluss der Luft bis zur völligen Zersetzung erhitzt; man bemerkt dann besonders gegen Ende der Operation, dass sich in den vorderen kälteren Theilen eine mehr oder weniger bedeutende Menge Wassers ansammelt. *(Pogg. Annal. LVIII. pag. 135—153.)*

Ueber die Zusammensetzung des Glycyrrhizins, von A. Vogel jun.

Es ist nicht möglich, den Süssholzzucker nach der gewöhnlichen Methode absolut frei von Alkali zu bekommen, weil dieses in Alkohol nicht ganz unauflöslich ist. Lässt man aber eine geringe Portion der sauren Verbindung in der Auflösung unzersetzt, so erhält man nach dem Abdampfen ein Gemenge von reinem Glycyrrhizin mit schwefelsaurem Glycyrrhizin, welches deshalb zu einer Elementaranalyse nicht verwandt werden kann. Das auf diese Art dargestellte Glycyrrhizin hinterlässt beim Verbrennen stets eine geringe Quantität Asche, und mehrere damit vorgenommene Analysen gaben so wenig übereinstimmende Resultate, dass dadurch die Unreinheit des Körpers hinlänglich beurkundet wurde.

* I, II und III durch Erhitzen von Cyanoxysulfid, V durch Erhitzen von Ueberschwefelblausäure, IV aus Schwefelcyankalium durch Chlor, VI u. VII durch Erhitzen von Schwefelcyanquecksilber.

Digitized by Google

Da der Süssholzzucker mit den meisten Metallsalzen, wie z. B. salpetersaurem Kupferoxyd, neutralem essigsaurem Bleioxyd, Zinnchlorür etc., Niederschläge bildet, welche wirkliche Verbindungen des Zuckers mit den Oxyden sind, so versuchte V., das Glycyrrhizin aus einer metallischen Verbindung rein abzuscheiden. Einer Auflösung von Süssholzzucker, der auf die gewöhnliche Art, nämlich durch Infundiren der gestossenen Süssholzwurzel mit kochendem Wasser bereitet worden, wurde eine Auflösung von basisch-essigsaurem Bleioxyd tropfenweise zugegossen, mit der Vorsicht, dass das Salz nicht neutral ward. Der sich bildende gelblich-weisse voluminöse Niederschlag wurde wiederholt mit destillirtem Wasser gewaschen, dann in Wasser vertheilt und durch Schwefelwasserstoffgas zersetzt. Der Zucker hält das Blei mechanisch zurück, so dass der schwarze Niederschlag von Schwefelblei auch nach längerer Zeit sich nicht absetzt und die Flüssigkeit nicht klar abfiltrirt werden kann. Diesen Umstand führt schon Berzelius als Hinderniss an gegen diese sonst sicherste Art, den Süssholzzucker vollkommen frei von Säuren und Basis darzustellen. V. hat gefunden, dass dieser Nachtheil durch Erwärmen gänzlich aufgehoben werden kann. Kocht man nämlich die durch Schwefelwasserstoffgas zersetzte Bleiverbindung des Glycyrrhizins mehrmals auf, so entsteht eine vollständige Trennung des Schwefelbleies vom Zukker und die Flüssigkeit kann nun ganz klar abfiltrirt werden. Dieselbe wird vorsichtig bis zur Trockne abgeraucht und der Rückstand mehrmals in absolutem Alkohol wieder aufgelöst. Nach dem Verdampfen des Weingeistes bleibt das Glycyrrhizin in hellgelben Stücken zurück. Auf diese Art dargestellt, ist das Glycyrrhizin frei von Basen und Säuren. In geringer Menge auf Platinblech erhitzt, verbrennt es mit stark russender Flamme, ohne Asche zurückzulassen. Der in der wässrigen Lösung des Glycyrrhizins durch Chlorbaryum entstehende Niederschlag ist eine Verbindung des Zuckers mit Baryt und löst sich in reiner Salzsäure vollständig wieder auf. Das Glycyrrhizin ist demnach in diesem Zustande als frei von Schwefelsäure zu betrachten.

Das Glycyrrhizin ist in kochendem Wasser weit leichter als in kaltem löslich. In Alkohol löst es sich schnell und in grosser Menge. Bei + 200° C. schmilzt es zu einer dunkelbraunen durchsichtigen Masse. Es ist vollkommen unkrystallisirbar; auch unter bedeutender Vergrösserung betrachtet, zeigt sich keine Spur von Krystallisation.

Die Verbrennung mit Kupferoxyd gab für das Glycyrrhizin folgende Zusammensetzung:

C =	62,801	62,322	62,449
H =	7,621	7,638	7,667
O =	29,578	30,040	29,884
	100,000	100,000	100,000

Das Atomgewicht des Glycyrrhizins wurde aus der Verbindung desselben mit Bleioxyd bestimmt. Um eine Verbindung des reinen Glycyrrhizins mit Blei zu erhalten, versetzte V. eine Auflösung von

Digitized by Google

reinem Glycyrrhizin mit neutraler Bleizuckerauflösung. Der daraus entstehende Niederschlag bestand in 100 Th. aus 58,411 Zucker und 41,589 Bleioxyd, woraus sich für das Atomgewicht die Zahl 1958 ergiebt.

Die Zusammensetzung des Glycyrrhizins wird am besten durch folgende Formel ausgedrückt: C_{16} H_{24} O_6.

Schwefelsaures Glycyrrhizin. Um sich diese Verbindung rein zu verschaffen, löste V. reines Glycyrrhizin in W. auf und versetzte die Lösung mit Schwefelsäure, bis kein Niederschlag mehr entstand. Nachdem sich der Niederschlag vollkommen abgesetzt hatte, wurde die darüber stehende Flüssigkeit abgegossen, der Niederschlag in ein feines Leintuch eingebunden und in Wasser so lange malaxirt, bis derselbe nicht mehr sauer reagirte. Dieses Auswaschen geschieht freilich mit Verlust, da das schwefelsaure Glycyrrhizin auch in kaltem Wasser nicht ganz unlöslich ist. Der Niederschlag wird hierauf stark getrocknet und in kochendem absolutem Alkohol gelöst. Nach der Verdampfung der alkoholischen Auflösung bleibt das schwefelsaure Glycyrrhizin als ein dunkelbrauner durchsichtiger Körper zurück. In kochendem Wasser ist es nach längerem Kochen löslich; die Auflösung ist vollkommen neutral.

Um die Menge der Schwefelsäure in diesem Salze zu bestimmen, löste man eine durch das Gewicht bestimmte Quantität schwefelsauren Glycyrrhizins in Wasser auf und versetzte die klare Auflösung mit Chlorbaryumlösung, bis kein weisser Niederschlag mehr entstand. Da das Glycyrrhizin mit Baryt eine Verbindung eingeht, so wurde hierauf der Niederschlag mit reiner Salzsäure in der Wärme behandelt, welche die Glycyrrhizin-Verbindung mit Baryt auflöst und den gebildeten schwefelsauren Baryt zurücklässt. Dieser wurde nun abfiltrirt, getrocknet, gewogen und der Gehalt an Schwefelsäure daraus berechnet. Es fand sich, dass das schwefelsaure Glycyrrhizin in 100 Th. aus 7,34 Schwefelsäure und 92,66 Glycyrrhizin besteht. *(Journ. für prakt. Chem. XXVIII. p. 1—5.)*

Ueber die Darstellung des Chinins und Cinchonins und über die Unterscheidung dieser beiden Alkaloide, von Calvert.

Der Verf. hat sich überzeugt, dass die gewöhnliche im Grossen angewendete Methode, die Rinde mit Salzsäure zu extrahiren und den Auszug durch Kalk zu fällen, aus dem Grunde grosse Verluste mit sich führt, weil das Chinin in einer Chlorcalciumlösung und in Kalkwasser auflöslich ist. — Auch Aetzammoniak und Kalilauge wirken auflösend, so dass man sie ebenfalls nicht zum Fällen anwenden darf, insofern sich ein Ueberschuss des Fällungsmittels im Grossen schwer umgehen lässt. Chlorkalium löst dagegen das Chinin nicht auf, wenigstens nicht merklich. Dagegen sind Chinin und Cinchonin in Aetznatron vollkommen und in Chlornatrium und schwefels. Natron beinahe

Digitized by Google

gänzlich unlöslich. Der Verf. fällte die Auflösung eines Gemenges von schwefels. Chinin und Cinchonin durch Aetznatron im Ueberschusse, theilte das Filtrat in 2 Hälften, sättigte die eine durch Salzs. oder Schwefels. und prüfte sie durch Chlor und Ammoniak, versetzte dagegen die andere mit Chlorkalk. Es war durch diese empfindlichen Reagentien weder in der ersten Hälfte eine Spur Chinin noch in der zweiten eine Spur Cinchonin zu entdecken. — Von 0,084 Chinin lösten 30 Gr. einer Auflösung von schwefels. Natron und Chlornatrium 0,039 auf; davon kann 0,010 auf das Auswaschen gerechnet werden, bleiben 0,029, die wirklich gelöst wurden; 30 Gr. reines Wasser lösen aber bei + 16° 0,025 Chinin, so dass demnach jene Natronsalze nur wenig mehr auflösend wirken, als reines Wasser. Bei Cinchonin war der Unterschied noch unbedeutender. — Giesst man zu 2 Gr. einer gesättigten Auflösung von schwefels. Cinchonin 10 Gr. einer concentrirten Chlornatriumlösung, so entsteht ein reichlicher pulvriger Niederschlag. Mischt man 30 Gr. einer gesättigten Lösung von schwefelsaurem Natron und schwefels. Kali mit 10 Gr. einer gesättigten Lösung von schwefels. Chinin oder schwefels. Cinchonin, so scheiden sich nach einigen Stunden Nadeln ab, deren Zusammensetzung übrigens nicht näher untersucht wurde.

Mit Kalk wurden folgende Versuche angestellt, die jeden Zweifel über die im Eingange gemachte Angabe beseitigen: Zwei gesättigte Lösungen von schwefels. Chinin, welche also auf je 30,3 Gr. Wasser 0,10 schwefels. Chinin enthielten, wurden mit ebenfalls gleichen gesättigten Quantitäten (8 Gr.) von Kalkwasser, die bei 16° 0,011 Kalk enthielten, gefällt. Dieser Ueberschuss (da 0,1 schwefels. Chinin zur Zersetzung eigentlich nur 0,00712 Kalk erfordern) zeigte sich als nöthig zur Sättigung aller vorhandenen Schwefelsäure. Nach beendigter Fällung wurde die eine Probe mit 130 Gr. Kalkwasser, die andere mit 170 Gr. destill. Wasser versetzt, welche Quantitäten den Niederschlag zum Verschwinden brachten, so dass also Kalkwasser bedeutend stärker auflösend wirkt, als dest. W. — Ferner wurden 0,120 durch Natron frisch gefälltes, ausgewaschenes, zwischen Filtrirpapier getrocknetes (aber doch nur 0,084 trockenem Chinin entsprechendes) Chinin 24 St. lang in einer Flasche mit 30 Gr. Kalkwasser (worin bei 16° C. 0,041 Kalk) unter öfterem Umschütteln stehen gelassen. Nach dieser Zeit waren 0,048 Chinin verschwunden, also nahe die doppelte Quantität, welche reines W. bei 16° gelöst haben würde. Rechnet man nun auch davon 0,010 auf die Waschwässer, so bleibt der Unterschied immer noch bedeutend genug, da dann 100 Th. gesättigtes Kalkwasser bei 16° 0,0466 trocknes Chinin mehr auflösen, als Wasser. 30 Gr. einer bei 16° C. 10° am Aräometer (welchem?) zeigenden Chlorcalciumlösung lösten von 0,084 trockenem Chinin 0,053 auf, wovon wieder 0,01 für die Waschwässer abgezogen wird, so dass also das Auflösungsvermögen des Chlorcalciums noch bedeutender erscheint, als das des Kalkwassers. — Das Cinchonin ist in Kalkwasser und Chlorcalcium unlöslich.

Es wird also besser sein, künftig das Chinin und Cinchonin im

Digitized by Google

Grossen so darzustellen, dass man zwar ebenfalls die Rinde mit verdünnter Salzsäure auszieht, den Auszug aber erst mit kohlens. Natron beinahe neutralisirt und dann durch Aetznatron in geringem Ueberschusse fällt.

Die zweite Abtheilung dieser Arbeit beschäftigt sich mit den Mitteln, in schwefels. Chinin mit Sicherheit und ohne grosse Umstände das schwefels. Cinchonin nachzuweisen. Die bis jetzt bekannten Mittel sind dem Verf. nicht einfach genug. Die folgenden Versuche wurden mit Auflösungen von schwefels. Chinin und Cinchonin angestellt, welche 0,33 p. c. dieser Salze enthielten:

Schwefels. Chinin giebt mit Chlorkalk einen im Ueberschusse des Fällungsmittels löslichen, schwefels. Cinchonin dagegen einen auch im grössten Ueberschusse unlöslichen Niederschlag; in einem Gemenge beider Salze entsteht ein N., von dem bei Zusatz von viel Chlorkalklösung eine Quantität ungelöst bleibt, welche der vorhandenen Menge des Cinchoninsalzes proportional ist. Man kann sich also dieses vortrefflichen und empfindlichen Mittels auch zu annähernder quantitativer Schätzung der Verfälschung oder Verunreinigung bedienen — wahrscheinlich auch mit Erfolg zu Trennung der beiden Basen. Bei Anwendung des Mittels müssen aber die Lösungen stets hinreichend verdünnt sein, um eine Fällung von schwefels. Kalk unmöglich zu machen. Der constante Cinchoninniederschlag erscheint noch bei 1500facher Verdünnung; bei $^1/_{3000}$ war eine permanente Trübung noch eben sichtbar.

Nächst dem Chlorkalk ist das Kalkwasser zu erwähnen, welches ebenfalls mit Chinin einen im Ueberschusse löslichen, mit Cinchonin einen permanenten N. giebt. — Ammoniak und kohlensaures Ammoniak verhalten sich eben so, doch sind sie noch weniger scharf und empfindlich als Kalkwasser. — Neutrale Chlorcalciumlösung endlich giebt wohl mit schwefels. Cinchonin einen N., mit schwefels. Chinin dagegen gar nichts.

Aetzkali giebt mit Cinchonin einen käsigen, permanenten, mit Chinin einen pulvrigen, im Ueberschusse löslichen Niederschlag.

Aetznatron fällt beide Alkaloide permanent, aber das Chinin pulvrig, das Cinchonin käsig. — Kohlens. Kali und Natron geben mit beiden Basen permanente Niederschläge von gleicher Differenz des Ansehens. Doch werden reines Chinin und Cinchonin von kohlensauren Alkalien in einigem Grade aufgelöst.

Magnesiawasser trübt schwefels. Chinin durchaus nicht, erzeugt aber in schwefels. Cinchonin, selbst bei völligem Ausschlusse von Luft, nach einigen Stunden einen geringen Niederschlag.

Der Chlorplatinniederschlag ist bei Chinin pulvrig, bei Cinchonin käsig.

Rothes Cyaneisenkalium fällt beide Basen schwarzgrün (Cinchonin ein wenig heller); beide Niederschläge lösen sich im Ueberschusse des Fällungsmittels mit schwarzgrüner Farbe auf. Diese Lösung wird bei Chinin von Ammoniak nicht verändert; bei Cinchonin aber erzeugt Ammoniak einen neuen N. und entfärbt die Flüssigkeit grösstentheils.

Digitized by Google

Quecksilberchlorid, Jodkalium, Chlorkobalt, Chlornickel geben keine unterscheidende Reaction. *(Journ. de Pharm.* 1842. *II. p.* 388—397.*)*

Allgemeine pharmaceutische Angelegenheit.

Ueber die zu erwartende neue Auflage der preussischen Pharmakopöe hat Medicinalrath Dr. Klose in Breslau einige vorläufige Bemerkungen bekannt gemacht, aus denen wir das Folgende um so lieber aufnehmen, als vielleicht noch Zeit zu Geltendmachung etwa dadurch angeregter Wünsche ist:

Ob der innere Haushalt des Buches in der sechsten Auflage desselben sich ändern, mithin auch, ob er dem der sächsischen Pharmakopöe, wie es dem Verf. sehr wünschenswerth scheint, ähnlich werden wird, weiss er nicht, aber die bisherige nicht glücklich gewählte Bezeichnungsweise der einfachen Arzneien („*Hyoscyamus. Folia.*" — „*Papaver. Capita*"), über welche so viele Klagen erhoben worden sind, wird, wie es scheint, beibehalten werden. Dagegen stehen dieser Pharmakopöe grosse und im Ganzen erfreuliche Veränderungen in Betreff der aufzunehmenden Arzneistoffe und Arzneibereitungen selbst bevor.

Aus der Zahl der bisher vorgeschriebenen Arzneien scheiden nämlich folgende 203 aus: *Allium Cepa*, *A. sativum*, *Semen Amomi*, *Cortex angusturae*, *Aqua communis*, *Radix armoraciae*, *Herba arnicae*, *Asphaltum*, *Semen avenae excorticatum*, *Herba abrotani*, *Semen anethi*, *Balsamum peruvianum album* (welchen die vorige Ausgabe des Buches, obwohl mit dem Zusatze: „*Nigro non praeferatur*," genannt hatte), *Baccae berberidis*, *Radix bryoniae*, *Herba basilici*, *Radix brassicae Rapae*, *Lapides cancrorum*, *Canella alba*, *Radix caricis arenariae*, *Castoreum Canadense* (fällt wahrscheinlich weg), *Cornu cervi ustum album*, *Cortex chinae ruber*, *Succus citri*, *Coccionella*, *Flores convallariae majalis*, *Creta alba*, *Semen cucumi*, *Radix curcumae*, *Radix caincae*, *Herba calendulae*, *Herba cherophylli silvestris*, *Herba clematidis erectae*, *Radix cynoglossi*, *Succus dauci inspiss. crudus*, *Semen erucae*, *Fabae albae*, *Semen foeni graeci*, *cortex pomi granati*, *Cortex Geoffroeae Surinamensis*, *Flores Granati*, *Graphites*, *Gypsum*, *Helmintochorton*, *Cortex hippocastani*, *Malthum hordei*, *Semen hyoscyami*, *Herba hyperici*, *Herba hyssopi*, *Radix imperatoriae*, *Nuces juglandis immaturae*, *Nucum juglandis cortex viridis*, *Lignum juniperi*, *Folia laurocerasi*, *Herba ledi palustris*, *Lac vaccinum*, *Lacca in granis*, *Radix lapathi acuti*, *Lapis calaminaris*, *Herba linariae*, *Lignum Campechianum*, *Herba majoranae*, *Folia malvae*, *Herba mari veri*, *Herba matricariae*, *Flores malvae vulgaris*, *Mel album*, *Flores melilotis citrinae*,

Digitized by Google

Fructus mororum, ***Herba origani cretici***, ***Oleum origani cretici***, ***Herba origani vulgaris***, ***Ova Gallinacea***, ***Oxalium***, ***Mica panis albi***, ***Passulae majores et minores***, *Piper album*, *Fabae Pichurim majores et minores*, *Turiones pini*, *Folia plantaginis majoris*, *Pulpa pruni cruda*, *Baccae rubi fruticosi*, *Extractum ratanhiae*, *Folia rhododendri chrysanthi*, *Sal marinum*, *Sal thermarum Carolinarum*, *Farina secalis*, *Stomachus vitulinus exsiccatus*, *Styrax calamita*, *Semen sabadillae*, *Sagapenum*, *Sago*, *Sandaraca*, *Sanguis draconis*, *Radix saponariae*, *Herba scordii*, *Tacamahaca*, *Radix tormentillae*, *Cortex ulmi interior*, *Herba verbasci*, *Herba veronicae*, *Flores violae*, *Pampini vitis cum foliis.* — *Acidum phosphoricum purum*, *Sagapenum depuratum*, *Aqua aromatica*, *Aqua asae foetidae*, *Aqua cerasorum*, *Aqua citri*, *Aqua laurocerasi*, *Aqua menthae crispae*, *Aqua rutae*, *Aqua salviae*, *Aqua petroselini*, *Aqua rubi idaei*, *Calcaria sulphurata*, *Carbo spongiae*, *Cereoli plumbici*, *Chinium*, *Cinchonium sulphuricum*, *Fructus capsici annui praeparatus*, *Elixir e succo glycyrrhizae*, *Emplastrum aromaticum*, *Emplastrum conii*, *Emplastrum hyoscyami*, *Emplastrum meliloti*, *Emplastrum sulphuratum*, *Extracta centaurei minoris*, *Chamomillae*, *fumariae*, *graminis*, *millefolii*, *aconiti herbae recentis*, *Angelicae*, *radicis arnicae*, *belladonnae herbae recentis*, *Calami*, *Chinae spirituosum*, *helenii*, *levistici*, *pimpinellae*, *Calendulae pulsatillae*, *ritis pampinorum*, *marrubii ligni campechiani*, *Chinae regiae*, *ligni guajaci*, *salicis*, *chinae fuscae frigide paratum*, *valerianae frigide paratum*, *ferri pomatum*, *nucum juglandis*, *Ferrum oxydulatum nigrum*, *Gas acidi carbonici*, *Gas acidi muriatici oxygenatum*, *Graphites depuratus*, *Gelatina salep*, *Hydrargyrum aceticum*, *Hydrargyrum oxydulatum nigrum purum*, *Kali carbonicum acidulum*, *Kali causticum siccum*, *Liquor hydrargyri nitrici oxydulati*, *Liquor natri caustici*, *Liquor pyro-tartaricus*, *Liquor saponis stibiati*, *Linimentum ammoniaco-camphoratum*, *Massa pilularum e cynoglosso*, *Mixtura camphorata*, *Mixtura pyro-tartarica*, *Morsuli antimoniales Kunkelii*, *Oleum absinthii coctum*, *O. anethi aethereum*, *O. corticum aurantiorum*, *O. camphoratum*, *O. chamomillae coctum*, *O. chamomillae terebinthinatum*, *O. cumini*, *O. hyoscyami coctum*, *O. hyperici coctum*, *O. reacum*, *juglandis rec.*, *O. lini sulphuratum*, *O. majoranae*, *O. menthae crispae terebinthinatum*, *O. myrrhae*, *O. ovorum*, *O. petroselini*, *O. jecoris aselli**, *O. rusci* (das letztgenannte war bisher noch in der Arzneitaxe aufgeführt), *O. rutae*, *O. terebinthinae sulphuratum*, *Oxymel colchici*, *Pasta cacao cum lichene Islandico*, *Pasta cosmetica*, *Plumbum tannicum*, *Pulpa*

* ? Hat schon in der vorigen Auflage nicht gestanden.

Digitized by Google

cassiae, *Pulpa prunorum depurata*, *Pulvis aërophorus e magnesia carbonica*, *Pulvis antepilepticus*, *Pulvis cosmeticus*, *Pulvis sternutatorius*, *Pulvis temperans*, *Resina jalapae praeparata*, *Resina ligni Guajaci*, *Species ad cataplasma*, *Species ad fomentum*, *Species ad gargarisma*, *Species resolventes*, *Species ad suffiendum*, *Spiritus roris maini*, *Spiritus serpylli*, *Stannum raspatum*.

Neuaufgenommen werden dagegen folgende 41: *Herba ballotae lanatae*, *Folia bucco*, *Lichen Caraghen*, *Indigum*, *Kreosotum*, *Lini placenta seminum*, *Herba lobeliae inflatae*, *Herba lycopodii clavati*, *Pix liquida*, *Sapo viridis*, *Flores stoechados*, *Flores tiliae*, — *Acetum tigitalis*, *Acidum aceticum concentratissimum*, *Acidum querc. tannicum*, *Amygdalinum purum*, *Aqua Cascarillae*, *Aqua Kreosoti*, *Aqua magnesiae carbonicae*, *Charta antirheumatica*, *Chinium muriaticum*, *Chinioidinum*, *Emetinum purum*, *Emetinum coloratum*, *Extractum nicotianae*, *E. cinae aethereum*, *E. colocynthidis comp.*, *E. mezerei aethereum*, *E. sassaparillae*, *E. sennae*, *Ferrum hydrocyanicum*, *Ferrum jodat. saccharatum*, *Hydrargyrum bijodatum*, *Hydrargyrum hydrocyanicum*, *Hydrargyrum jodatum*, *Liquor ferri oxydati acetici*, *Liquor ferri oxydati hydrati*, *Massa pilularum ferruginosa*, *Oleum salviae aethereum*, *Oleum sinapis aethereum*, *pilulae antodontalgicae*.

Es hätten sich wohl gute Gründe auffinden lassen, aus der Zahl der bisher vorgeschriebenen Arzneien nicht zu streichen: *Lignum campechianum*, *Emplastrum aromaticum* und *Oleum lini sulphuratum*, vornehmlich aber *Radix caricis arenariae* und *Extractum ferri pomatum*. Dagegen glaubt K., dass, ganz unbeschadet der Kunstausübung, aus der Reihe der beibehaltenen Arzneien noch wegfallen könnten: *Ambra*, *Amylum*, *Aqua asae foetidae composita*, oder wenn man diese gern beibehalten will, *Aqua foetida antihysterica**, ferner (mit Beibehaltung der *Aqua cerasorum*) *Aqua cerasorum amygdalata*, *Aqua melissae*, *Bolus alba et Armena*, *Cerasa acida siccata*, *Cortex citri*, *Emplastrum ammoniacum*, *Ferrum pulveratum*, *Flores malvae arboreae*, *Flores tanaceti*, *Os sepiae*, endlich *Liquor myrrhae* und *Unguentum hydrargyri citrinum*. — In der Reihe der neu aufgenommenen Arzneien, unter welchen *Herba ballotae lanatae* und das unreine *Emetinum coloratum* wohl am ent-

* Die fünfte Ausgabe der preussischen Pharmakopöe enthält unter dem Namen „*Aqua foetida antihysterica* (*Aqua foetida Pragensis*)" eine Arzneibereitung, deren Vorschrift allerdings grosse Aehnlichkeit besitzt mit jener in der sächsischen Pharmakopöe enthaltenen, nach welcher das eigentliche Prager Stinkwasser bereitet wurde. Aber mit dieser Vorschrift hat jene der „*Aqua asae foetidae composita*" der preussischen Pharmakopöe nichts gemein, als den Stinkasant und die Engelwurzel.

Digitized by Google

behrlichsten erscheinen möchten, werden Viele ungern vermissen: *Cadmium sulphuricum*, *Ferrum lacticum*, *Veratrinum purum*, *Extractum cubebarum aethereum* und *Zincum muriaticum*. Auch wäre es auffallend, wenn *Herba lobeliae inflatae*, nicht aber *Tinctura lobeliae*, Aufnahme in die neue Pharmakopöe finden sollte. (*Henke's Zeitschrift für Staatsarzneik.* 1843. *S.* 45 – 52.)

Kleinere Mittheilungen.

Oleometer. Unter diesem Namen hat Laurot in Rouen ein Instrument zu Entdeckung der Verfälschungen der gebräuchlichsten Oele (besonders des Rüböls mit Leinöl, Dotteröl und Thran u. s. w.) angegeben, u. Girardin, Preisser und Person haben darüber einen sehr günstigen Bericht erstattet. Das Instrument kommt ganz mit den seit Jahren von Fischer in Leipzig verfertigten Oelwaagen überein, es ist nämlich ein Aräometer, dessen Spindel eine Eintheilung enthält, welche für die bei Oelen vorkommenden äussersten Gränzen des spec. Gew. ausreicht Es ist mit einer passenden Vorrichtung versehen, um alle Versuche bei der Normaltemperatur, für welche das Instrument graduirt ist, leicht ausführen zu können, worin es vom Fischer'schen Instrumente abweicht. (*Journ. de Pharm.* 1842. *II. p.* 397—400.)

Kiesteine. Kane (*Lond. medic. Gaz.* 1842. *Nov.*) u. Griffith (*Lond. and Edinb. monthly Journ.* 1842. *Dec.*) haben neue Versuche über diesen Gegenstand publicirt, in denen der Begriff des Kiesteins sachgemäss auf die sich bildende Haut beschränkt wird. Das regelmässige Erscheinen dieser Haut auf dem Urine Schwangerer nach längerem Stehen bestätigt sich, so wie das Vorangehen nadelförmig krystallinischer Häutchen und das spätere Zerreissen und zu Boden Sinken der Haut. Dagegen ist weder die zu Bildung der Haut nöthige Zeit, noch die Art und Weise der Bildung selbst (bald vom Rande, bald vom Centrum aus), noch das Ansehen des Häutchens (welches oft fleckig erscheint), noch endlich der von manchen angegebene Käsegeruch constant. Zur Annahme eines besondern organischen Stoffes (Gravidin Stark's) in der Haut liegt kein genügender Grund vor. Griffith giebt sich viele Mühe zu beweisen, dass das Eiweiss in seinen Lösungen nicht blos suspendirt, sondern wirklich aufgelöst sei; da bei uns Niemand an der wirklichen Auflöslichkeit des Eiweisses zweifelt, können wir diese Beweisführung übergehen.

Analyse eines Uterinpolypen. J. Girardin hat einen durch Operation entfernten Polypen des Uterus näher untersucht und ihn, wie zu erwarten war, fast allein aus Faserstoff mit sehr wenig Hämatosin, Fett und phosphors. Kalk zusammengesetzt gefunden. (*Journ. de Pharm.* 1842. *II. p.* 377—379.)

Lithofellinsäure hat Heumann auch aus dem *Bezoar orientalis* — bekanntlich einer Concretion aus dem vierten Magen der *Antilope cervicapra*, dargestellt. Er ist der Meinung, dass die Lithofellinsäure identisch mit der von Berzelius in der alten eingedickten Rindsgalle aufgefundenen Fellansäure sei. (*B. R. XXV. p.* 226—228.)

Digitized by Google

Anzeiger.

Die Gebühren für die Zeile oder deren Raum sind 2 Ngr. — Alle angezeigten Bücher sind durch **Leopold Voss** in **Leipzig** zu beziehen.

(Neues physikalisches Werk.) In **1.** und **2.** Lieferung ist in allen Buchhandlungen vorräthig:

Die Experimental-Physik.

Zum Selbst-Unterrichte für Gebildete und zum Gebrauche in Real- und polytechnischen Schulen.

Nach der 3ten Auflage des Französischen des

F. Marcet,

Professor an der Akademie zu Genf,

übersetzt von **G. Kißling**, Professor,

Lehrer der mathem. u. physik. Wissenschaften und der neuern Sprachen.

(Ungefähr 25 Bogen Text und 6 Tafeln Figuren. In 6 Lieferungen. à 24 kr. oder ¼ Thlr.)

Klarheit und Fasslichkeit der Darstellung, ausserordentlich zweckmässie Wahl der Beispiele und die geschehene Benutzung der Bereicherungen, welche die Physik durch Erfahrungen und Versuche der neuesten Zeit, besonders in Bezug auf Dampf (Dampfmaschinen), Galvanismus (Galvano-Plastik), Elektricität (Electro-Magnetismus), Licht (Daguerreo-Typie) und Meteorologie (Physik des Luftkreises) etc. gewonnen hat, diess — und dass es auch für Solche berechnet ist, welche keine mathematischen Kenntnisse besitzen, — sind die Vorzüge, welche dieses Werk vortheilhaft auszeichnen.

Das pharmaceutische Institut zu Dresden.

Denjenigen Herren Pharmaceuten, welche gesonnen sind, nächste Ostern in unser pharmaceutisches Institut einzutreten, theilen wir hierdurch mit, dass wir, um mehrseitigen Wünschen zu entsprechen, für die zu Ostern Eintretenden einen neuen Lehrcursus beginnen werden, welcher **den 24 April** seinen Anfang nehmen wird.

Wir glauben nicht nöthig zu haben, durch Lobpreisungen zur Theilnahme an unserer Anstalt besonders aufzumuntern, da die bedeutend zunehmende Frequenz und das Urtheil Derer, welche unser Institut bereits besucht haben, genügende Fürsprache leisten.

Eben so wenig halten wir es für nöthig, auf die, in No. 13 & 14 der Vaterlandsblätter enthaltene Beleuchtung unserer Anstalt irgend etwas zu entgegnen, weil von kühn aufgestellten Behauptungen dieser Art wohl kaum zu erwarten steht, dass sie Eingang bei Denen finden werden, welche sich zum **practischen** Apotheker ausbilden wollen.

Anonyme Angriffe solcher Gegner, welche unsere, in No. 361 der Leipziger Allgem. Zeitung (vorig. Jahrgang) ausgesprochenen Ansichten nicht zu widerlegen vermögen, können unser Interesse **nur** fördern.

O. R. Abendroth, Dr. Ph. ***F. Holl,*** Dr. Ph.

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Hirschfeld.**

Digitized by Google

Pharmaceutisches Central Blatt.

22. Febr. 1843. № 8.

Redaction: Dr. A. Weinlig.

INHALT. Ueber eine eigenthümliche Calomelbildung und Chlorentwicklung, von SCHAFFHAEUTL. — Untersuchungen über den menschlichen Harn, von Dr. C. G. LEHMANN. — Ueber das Coumarin oder Stearopten der Tonkabohnen, von DELALANDE. — Physiologisch-chemische Untersuchungen Dr. LEHMANN's; vorläufige Notiz der Redaction. — Ueber Guano, von BERTELS und FRITZSCHE.

KL. MITTH. Analyse eines menschlichen Darmsteines (oder Gallensteines?). — Quellsäure und Quellsatzsäure, vom Apotheker CERUTTI in Camburg. — HAGEN-BUCHOLTZ'sche Stiftung.

Ueber eine eigenthümliche Calomelbildung und Chlorentwicklung, von SCHAFFHAEUTL.

Die Veranlassung zu folgenden Versuchen gaben einige Beobachtungen, die zufällig bei einem Amalgamationsversuche, wo sogenannte rothe Schwände, durch Rösten von Schwefelkiesen erhalten, mit Kochsalzlösung gemischt und mit Quecksilber zusammengerieben wurden, sich darboten.

Wird metallisches Quecksilber vorsichtig mit einer Lösung von schwefelsaurem Eisenoxyd oder Eisenchlorid in Berührung gebracht, so geht keine Veränderung in der chemischen Constitution der Lösung hervor. Wird jedoch das Quecksilber mit der Metallsalzlösung stark geschüttelt, so dass es sich in feine Körner vertheilt: so entfärbt sich die Lösung in demselben Augenblicke, und sie ist dann, wenn Quecksilber genug vorhanden war, aus einer Oxyd- oder Chloridverbindung in ein Oxydulsalz oder in ein Chlorür umgewandelt worden. Ein Theil des Quecksilbers hat sich dann in schwefelsaures Quecksilberoxyd, oder, merkwürdig genug, in Quecksilberchlorür umgewandelt, das dann die Hüllen der ausserordentlich feinen Quecksilberkügelchen bildet, in welche das Metall durchs Schütteln verwandelt worden war. Die Wirkung erfolgt am geschwindesten, wenn die Auflösung etwas sauer war, geht aber auch noch vollständig in einer neutralen Salzlösung von Statten, eine basische Metallsalzlösung jedoch wird auf diese Art nicht merklich verändert.

Digitized by Google

Wird schwefelsaures Eisenoxyd mit Kochsalz zusammengerieben, die Masse mit Wasser zur breiartigen Consistenz gebracht und dann auf diese Masse in der Reibschale ein Tropfen Quecksilber gesetzt, so verliert das metallische Quecksilber im Momente der Berührung seine ihm eigenthümliche Flüssigkeit, und bleibt auf seiner Stelle breiartig, wie im Zinnamalgam liegen. Wird diess Quecksilber nun mit der Masse, auf der es ruht, zusammen gerieben, so bildet sich ruhig und ohne Temperaturerhöhung Quecksilberchlorür, das durch Sublimation sehr leicht wieder erhalten werden kann. Zu gleicher Zeit verwandelt sich der zusammenziehende Geschmack des Eisenoxydsalzes in den süsslichen des Eisenoxyduls, während sich die früher dunkelrothe Masse stark verdickt und fleischroth erscheint.

Mischt man ferner schwefelsaures Eisenoxyd mit so viel Kochsalz, als gerade zur wechselseitigen Umsetzung der Bestandtheile nöthig ist, rührt es mit Wasser an, und lässt es in der Kälte auch noch so lange stehen und selbst eintrocknen, so entsteht nie eine wechselseitige Zersetzung der beiden Salze. Der Geschmack der Masse bleibt unverändert, das Kochsalz krystallisirt wieder heraus und die Zersetzung, in Berührung mit Quecksilber, geht noch eben so schnell vor sich, als im Momente des ersten Zusammenreibens.

Wir haben oben gesehen, dass in dem Gemenge auch im feuchten Zustande, in der Kälte, keine Zersetzung vor sich geht. Erhitzt man jedoch die feuchte Masse bis etwa zu 60° C., so entwickelt sich salzsaures Gas. Ist alles Wasser verdampft, so entwickelt sich Chlor allein, und Eisenoxyd und schwefelsaures Natron bleiben zurück. Wird jedoch das schwefelsaure Eisenoxyd und das Kochsalz vorher geglüht, so erscheint während der Dauer des ganzen Zersetzungsprocesses Chlor allein, das sich, auch wenn man das Gas nicht auffängt und die Mischung in einem offenen Gefässe glüht, sogleich durch den Geruch zu erkennen giebt, und durch die Erscheinung, dass, wenn man vor dem Glühen Blattgold mit der Mischung zusammengerieben hat, Wasser nach dem Glühen ein Goldsalz auszieht, das mit Zinnsesquioxydul den schönsten Goldpurpur giebt.

Untersucht man nun ferner das Gemenge von schwefelsaurem Eisenoxyd und Kochsalz im ersten Stadium der glühenden Zersetzung, so stösst man zuerst auf die unerwartete Bildung von Eisenoxydul, dessen Menge wächst bis zur Mitte des Processes, und nimmt dann in der letzten Hälfte eben so regelmässig wieder ab, bis am Ende desselben wiederum nichts mehr weiter als Oxyd zu finden ist. Wasser, das vor dem Glühen das schwefelsaure Eisenoxyd auflöste, zieht nun nichts mehr als schwefels. Natron aus, und reines Eisenoxyd bleibt zurück.

Wenn wir das Gemenge in einer Formel ausdrücken, so ergiebt sich $Fe_2 O_3$, $3 SO_3 + 3 Na Cl$. Der Formel und der Theorie der Bergmann'schen doppelten Wahlverwandtschaft nach würde man erwarten, dass durch chemische Umsetzung beider elektronegativer Stoffe, Eisenchlorid und schwefels. Natron erhalten wurde. Allein in

Digitized by Google

der ersten Hälfte des Zersetzungsprocesses erscheint statt dieser Formel $Fe_2 Cl_6 + 3 (NaO, SO_3)$ die folgende:

$$\left.\begin{matrix} 2\,(FeO, SO_3) \\ 2\,Na\,Cl_2 \end{matrix}\right\} + NaO, SO_3 + Cl_2,$$ welches entweicht.

Und hier bleibt auch die Zersetzung stille stehen, wenn während des Experimentes die Luft ausgeschlossen bleibt, und nur mässige Glühhitze angewandt wird. Bei stärkerer Hitze schreitet jedoch die Zersetzung fort, bis schwefels. Natron und metallisches Eisen allein zurückgeblieben ist, während alles Chlor entwichen ist. Hat jedoch die atmosphärische Luft Zutritt im Verlaufe der zweiten Hälfte des Processes, so nimmt das Eisenoxyd aus der Luft eben so viel Sauerstoff wieder auf, als es an das Natrium abgiebt und zuletzt bleibt Eisenoxyd und schwefelsaures Natron zurück. Leitet man deshalb in der zweiten Hälfte der Operation atmosphärische Luft durch die Retorte, so ist künftig zur Chlorbereitung kein Braunstein mehr nöthig.

Es wurde ferner der Zersetzung des Gemenges in schwefelsaures Eisenoxydul etc. auch auf nassem Wege schon oben Erwähnung gethan und zugleich bemerkt, dass unter solchen Umständen statt der Wärme ein anderes chemisches Element nöthig sei, das Quecksilber nämlich, um den Zersetzungsprocess einzuleiten.

Zu näherer Erläuterung bereitete der Verf. wieder aus chemisch reinem Eisenoxyd durch Uebergiessen mit etwas concentrirter Schwefelsäure, Digeriren, Abdampfen, Einkochen und Glühen eine Masse, die in 20 Grm. 3,456 Schwefelsäure, 2,29 an die Schwefelsäure gebundenes Eisenoxyd, dann 14,254 Theile freies Eisenoxyd enthielt. Diese Quantität von 20 Grm. wurden nun mit 5,102 Grm. chemisch reinem geglühtem Kochsalze gemengt, mit Wasser breiartig angerührt und dann 17,45 Grm. Quecksilber hinzugefügt, das durch Umrühren mit dem Pistille sogleich verschwand, während sich die Masse auffallend verdickte und trocken wurde. Die Masse wurde nun in der Reibschale selbst in ganz gelinder Hitze vollständig getrocknet, so genau als möglich aus der Reibschale in eine gläserne Retorte gebracht, und mit der Retorte gewogen. Sie wog jetzt 43,73 Grm., sie hatte also 1,18 Grm. Wasser gebunden. Die trockene Masse hatte im Mörser eine röthlich graue Farbe angenommen, die sich durch Zerreiben in eine kugellackrothe Farbe verwandelte.

Nachdem die Retorte eine Stunde lang im Sandbade über der Weingeistlampe geglüht worden, hatte sie verloren 2,01 Grm. Im Retortenhalse und in der Vorlage fand sich etwas Salzsäure, die nicht mehr als 0,03 Grm. betrug. Im obern Theile des Retortenhalses hatte sich Quecksilberchlorür in schönen Nadeln krystallisirt, die gewaschen, getrocknet und gewogen 19,03 Grm. ausmachten. Das Waschwasser enthält nichts als Salzsäure, aber keine Spur von Quecksilber. — Das in Chlornatrium wirklich vorhandene Chlor würde mit dem angewendeten Quecksilber 20 Grm. Calomel gegeben haben. Es fand also ein Verlust von 0,95 Grm. Statt. Nachdem der Bauch der Retorte jedoch noch einmal dem freien Feuer ausgesetzt worden war, sublimirten sich noch nahe 0,65 Grm. Calomel.

Digitized by Google

Am Gewölbe der Retorte hatte sich etwas Eisenchlorid sublimirt, das mit einem nicht mehr bestimmbaren pulverigen Sublimate, vielleicht Eisenchlorür, oder auch Calomel, 0,22 Grm. wog.

Aus diesen einfachen Daten ergiebt sich erstens, wie wenig Chlorwasserstoffsäure frei werde, selbst wenn das Gemenge 10 pCt. Wasser enthält, und zweitens, dass, um reinen Calomel auf eine einfache und wenig kostspielige Weise zu bereiten, es nichts weiter bedürfe, als Schwände von nicht ganz kalt gerösteten Schwefelkiesen, oder überhaupt wasserfreies schwefelsaures Eisenoxyd mit der nöthigen Menge Kochsalz und Quecksilber zu vermengen und das Ganze der Sublimation zu unterwerfen; während die gewöhnliche Art der Calomelbereitung zuerst Sublimat nöthig hat, um diesen mittels Quecksilber in das Chlorür zu verwandeln.

Um weiter zu überzeugen, ob der Calomel in der feuchten Mischung schon als solcher vorhanden oder erst ganz durch erhöhte Temperatur gebildet werde, diene folgender Versuch:

Die oben angeführte Mengung von 20 Grm. schwefelsäurehaltigen Eisenoxydul, Kochsalz und Quecksilber, die zusammen 42,55 Grm. wiegt, wurde in einem wohlverstopften Kolben mit Wasser übergossen, und über der Lampe bis zum anfangenden hörbaren Kochen erhitzt. Das Unaufgelöste wurde auf einem Filtrum gesammelt, nicht gewaschen und in sehr gelinder Hitze getrocknet. Der Rückstand wog nun 32,08 Grm.; es waren also 10 Grm. in der Auflösung enthalten.

Die durchgelaufene Flüssigkeit wurde nun unter andern auf Chlor untersucht. Die Auflösung enthielt 1,948 Grm. Chlor, es waren also 1,052 Grm. Chlor, das ist etwas weniger als die Hälfte des wirklich vorhandenen Chlors, mit Quecksilber als Calomel unauflöslich in dem Rückstande geblieben. 1,052 Chlor brauchen 0,69 Natrium, und diess Natrium hat 0,237 Sauerstoff nöthig, um in Natron verwandelt zu werden. Deshalb, wenn die vorhandene Menge schwefelsauren Eisenoxyds diese Menge Sauerstoff hergeben würde, so würde es dadurch gerade in schwefelsaures Eisenoxydul umgewandelt worden sein, wie auch ein zweites Experiment gelehrt hat, in welchem das Eisenoxydul durch kohlensauren Kalk bestimmt worden war. Auf nassem Wege deshalb, ohne Glühen, geht die gleich anfangs erwähnte Zersetzung nur die Hälfte ihres Ganges, doch das Quecksilber reducirt das schwefelsaure Eisenoxyd zum schwefelsauren Eisenoxydul, wie auch gleich das erste Experiment gezeigt hat, wo man schwefels. Eisenoxyd blos mit Quecksilber schüttelte, nur bildet sich hier, bei der Gegenwart von Kochsalz statt des schwefelsauren Quecksilberoxyds Quecksilberchlorür. Dasselbe Resultat endlich wurde auch erhalten bei einem Gemenge von schwefelsaurem Eisenoxyd und Kochsalz allein, wo erhöhte Temperatur die Stelle des Quecksilbers vertrat. *(Ann. der Chem. und Pharm. XLIV. S. 25—40.)*

Digitized by Google

Untersuchungen über den menschlichen Harn, von Dr. C. G. Lehmann.

III. Zusammensetzung des Harns bei bestimmter Nahrung.

1. Bei rein animalischer Nahrung. Der Verf. unterwarf sich 12 Tage einer ausschliesslich animalischen Diät, wobei selbst Butter und Milch vermieden wurden. Getränk blos Wasser. Die letzten 4 Tage verzehrte er nur Eier, täglich 32 Stück, in denen 497,28 Gr. Dotter und 736,32 Gr. Eiweiss (im Ganzen circa 350 Gr. trockene Nahrungsmittel). Nach Abzug des Aschengehaltes fanden sich im Eiweiss 13,28, im Dotter 18,46 p. c. trocknes Albumin, im Dotter 31,81 p. c. Fett, so dass also in 24 St. 189,7 Gr. trocknes Albumin und 157,48 Gr. Fett genossen wurden. In dem Albumin waren nach Scherrer's Analyse 104,335 Gr. C. und 30,16 N. enthalten, im Dotterfett (worin der Verf. stets erst nach dem Bebrüten Cholesterin fand) wohl höchstens 124,41 Gr. C. Der Verf. consumirte also täglich 228,75 Gr. C., d. h. 37 Gr. weniger, als nach Liebig das Minimum der täglichen Kohlenstoffconsumtion beträgt. Bei gemischter Kost pflegt der Verf. täglich 310—320 Gr. C. zu consumiren. Sein Gew. betrug vor der animalischen Kost 73780, nach derselben 73731 Gr.; sein venöses Blut enthielt bei gemischter Kost 5,323 p. c. Albumin und 0,331 Fibrin, am 5ten Tage der animalischen Kost 5,781 Alb. und 0,491 Fibr., am 12ten Tage 6,275 Alb. und 0,665 Fibrin.

Es ergab sich nun aus den 12 Tage fortgesetzten Versuchen Folgendes:

	Maximum.	Minimum.	Mittel aus allen Versuchen.	Mittel bei gemischter Kost.
Absolutes Gew. des Harns in 24 Stunden.	1346	979	1202,5	1057,8
Spec. Gewicht	1,0307	1,0187	1,0271	1,0220
Procente festen Rückstandes	9,068	5,921	7,548	6,582
Summe der festen Bestandtheile.	89,84	79,34	87,44	67,82

Es wurde also täglich ungefähr 1/4 aller consumirten trocknen Nahrungsmittel wieder durch den Harn abgeschieden. Merkwürdig ist, dass sich bei animalischer Kost nicht blass die Quantität der festen Bestandtheile, sondern auch die des Wassers vermehrt hat. Die Farbe des Harns war ganz klar, blass strohgelb; Salpeters. fällte unmittelbar fast farblosen Harnstoff; die sich in geringer Menge und deutlich krystallinisch abscheidende Harnsäure war blass lehmgelb, wurde aber an der Luft schnell licht scharlachroth; der Geruch des Harns war schwach, die Reaction deutlich sauer; Zersetzung trat erst nach längerer Zeit ein.

Zwei genaue Analysen des während ausschliesslichen Eiergenusses

Digitized by Google

an zwei verschiedenen Tagen gelassenen Harns gaben folgende Resultate:

Wasser	90,932	93,327
Harnstoff	5,379	4,165
Harnsäure	0,141	0,118
freie Milchsäure	0,228	0,164
milchs. Salze	0,167	0,102
in W. lösl. Extract	0,082	0,061
in Alkohol lösl. Extr.	0,450	0,324
Schleim	0,009	0,011
Kochsalz u. Salmiak	0,537	0,346
schwefels. Salze	1,151	0,708
phosphors. Natron	0,552	0,404
phosphors. Erde	0,372	0,270

Die Procente von Harnstoff im ganzen Harne schwankten zwischen 4,165 und 5,379, die Harnstoffprocente im festen Rückstande von 58,815 bis 64,382, endlich war die täglich excernirte Harnstoffmenge 49,134 bis 56,887 Gr., im Mittel 53,198 Gr. Bei gemischter Kost wurden täglich im Mittel nur 32,498 Gr. abgeschieden. Da nun in dem abgeschiedenen Harnstoffe täglich circa 25 Gr. Stickstoff enthalten sind, so ist diess $^5/_6$ von dem bei rein animalischer Diat überhaupt in den Körper gekommenen Stickstoff. Die Summe der täglich abgeschiedenen Harnsäure betrug 1,371 bis 1,546 Gr., im Mittel 1,478 Gr., bei gemischter Kost 1,183. Das Verhältniss der Harns. zu den übrigen Harnbestandtheilen ist bei animalischer Kost 1 : 59,7, bei gemischter 1 : 58,5, also zwar eine kleine absolute Vermehrung, aber eine eben so kleine relative Verminderung der Harnsäure. Schon diess zeigt, dass die Harnsäurebildung von ganz anderen Umständen abhängt, als die Harnstoffbildung.

Die abgeschiedene freie Milchsäure betrug während der letzten 4 Tage ohne grosse Differenz täglich 2,167 Gr.; es kann also der grössere Theil des Harnstoffs gar nicht an Milchsäure gebunden gewesen sein. — Die absolute Menge der phosphorsauren Erden betrug mit geringem Unterschiede täglich 3,562 Gr. (bei gemischter Kost nur 1,13 Gr.). Man kann diess nicht aus den mit dem Eiweiss in den Körper gekommenen phosphors. Erden erklären, da bei gemischter Kost häufig viel grössere Mengen davon aufgenommen, aber grösstentheils durch die festen Excremente entleert werden. Der Mensch excernirt überhaupt mehr phosphors. Salze, als er aufnimmt; er bildet sie offenbar durch Oxydation des Phosphorgehalts animalischer Stoffe. Hier erklärt sich nun die Vermehrung durch die grössere Quantität phosphorhaltiger Proteinverbindungen und phosphorhaltigen Eierfetts, welche bei animalischer Diät in den Körper kam. Kalk wird schon im Trinkwasser genug zugeführt. — Auch das phosphors. Natron im Urin hat sich bei animalischer Kost beträchtlich vermehrt.

2. Bei rein vegetabilischer Nahrung, mit Vermeidung von Butter (statt der Olivenöl genommen wurde). Die Versuche

Digitized by Google

wurden vom Verf. und Prof. Hasse während 12 Tagen angestellt. Man bemerkte während der Zeit keine Veränderung des Befindens und der Excretionen. Der Harn war braungelblich, von schwachem Geruche, deutlich sauer, wurde erst nach 6—8 Tagen alkalisch. Der dunkelbraune Morgenharn setzte bald Schleim und nach einiger Zeit hellröthliche, krystallinische Harnsäure ab. Es fand sich nun:

	Bei vegetabilischer Kost.			Bei animal. Kost.	Bei gemischter Kost.
	Maxim.	Minim.	Mittel.	Mittel.	Mittel.
Absolute Menge des täglichen Harns	1212	720	909	1202,5	1057,8
Specifisches Gewicht	1,0342	1,0164	1,0275	1,0271	1,0220
Fester Rückst. in 100	8,276	5,001	6,641	7,548	6,582
Feste Theile in 24 St.	66,248	54,082	59,235	87,44	67,82

Die Verminderung der absoluten Harnmenge liegt gewiss nur in der starken Transpiration während der heissen Sommertage. Die Verminderung der festen Bestandtheile liess sich voraussehen. Man sieht übrigens, dass die spec. Gewichte wenig Aufschluss geben.

Das Verhältniss des Harnstoffs zu den übrigen festen Bestandtheilen war im Mittel 100 : 155,8; bei animalischer Kost 100 : 116, bei gemischter 100 : 163. Die absolute tägliche Harnstoffmenge war im Mittel = 22,481 Gr., bei animalischer Kost 53,198, bei gem. 32,498.

Das Verhältniss der Harnsäure zu den andern Bestandtheilen war im Mittel 1 : 57,5, bei animal. Kost 1 : 59,7, bei gemischter 1 : 58,5; die absolute tägliche Menge 1,021 Gr., bei animal. Kost 1,478, bei gemischter 1,183. Die obigen Bemerkungen bestätigen sich dadurch völlig.

Milchsäure wurde im Mittel täglich frei 1,189 Gr., gebunden 1,371 Gr. abgeschieden. Es scheint fast, als ob die Milchsäureausscheidung durch die Nahrung nicht sehr afficirt wird. Bei vegetabilischer Kost ist ein grösserer Theil der abgeschiedenen Milchsäure gebunden.

Am auffallendsten verändert sich die Quantität der Extractivstoffe. Es bildet nämlich die Summe der in Wasser und Alkohol löslichen Extractivstoffe von den ganzen festen Theilen bei vegetabilischer Kost 29,5 p. c., bei animalischer Kost 5,8 und bei gemischter 16,6. Die absolute tägliche Quantität ist bei vegetabil. Kost 16,5 Gr., bei animal. 5,2 Gr. und bei gemischter 10,5 Gr.

Es folgen hier noch drei vollständige Analysen des bei vegetabilischer Kost gelassenen Harnes:

Wasser	92,910	94,191	93,492
Harnstoff	2,831	2,242	2,569
Harnsäure	0,117	0,101	0,098
Freie Milchsäure	0,155	0,101	0,135
Milchsaure Salze	0,239	0,198	0,206
In W. lösl. Extract	0,380	0,281	0,334
In Alkoh. lösl. Extr.	1,784	1,378	1,577

Digitized by Google

Schleim	0,012	0,010	0,010
Kochsalz u. Salmiak	0,380	0,307	0,371
Schwefels. Salze	0,716	0,714	0,723
Phosphors. Natron	0,354	0,368	0,374
Phosphors. Erden	0,122	0,109	0,111

3. Bei völlig stickstofffreier Kost. Versuche in dieser Beziehung sind sehr schwer anzustellen, wegen des Uebelbefindens, das nach 2—3 Tage fortgesetzter Entziehung alles Stickstoffs eintritt, so dass eine rein physiologische Beobachtung nicht mehr möglich ist. Am besten wurde noch 3 Tage lang eine Kost aus Mandelölemulsion, Zucker und Stärke vertragen. Es wurden täglich 400 Gr. Stärke, Zucker und Gummi, und 125 Gr. Mandelöl, worin in Summa etwa 280 Gr. C. verbraucht. Der Harn wurde fast braunroth, reagirte nur höchst wenig sauer; Salzsäurezusatz verdunkelte die Farbe, schied aber keine Harnsäure ab. Nach 24—36 St. wurde der Harn alkalisch. Von Hippurs. fand sich in 5 Beobachtungen keine Spur. Die Vermehrung der Extractivstoffe und milchs. Salze war noch bedeutender, als bei rein vegetabilischer Kost, doch bestehen die milchsauren Salze zu $^{10}/_{11}$ aus milchs. Ammoniak, so dass zu Sättigung der vermehrten Milchsäure mehr Ammoniak, als Harnstoff erzeugt worden ist. Der Harnstoff hat sich natürlich sehr vermindert. Es wurden am zweiten Tage 977, am dritten 1113 Gr. Harn entleert und an beiden Tagen waren in 100 Theilen enthalten:

Wasser	95,398	96,511
Harnstoff	1,892	1,108
Harnsäure	0,089	0,054
Milchs. u. Salze	0,498	0,511
In W. lösl. Extract	0,280	0,276
In Alkoh. lösl. Extr.	0,832	0,878
Schleim	0,011	0,011
Kochs. u. Salmiak	0,274	0,114
Schwefels. Salze	0,325	0,298
Phosphors. Natron	0,301	0,248
Phosphors. Erden	0,100	0,091

Als Uebersicht der mittlern Resultate aller hier mitgetheilten Versuche ergeben sich nun folgende tägliche Quantitäten excernirter Stoffe:

	Feste Bestandtheile überhaupt.	Harnstoff.	Harnsäure	Milchs. und milchsaure Salze.	Extractivstoffe.
Bei gemischter Kost	67,82	32,498	1,183	3,725	10,489
Bei animal. Kost	87,44	53,198	1,478	2,167	5,196
Bei vegetabil. Kost	59,24	22,481	1,021	2,669	16,499
Bei stickstofffr. Kost	41,68	15,408	0,735	5,276	11,854

(Journ. für prakt. Chemie XXVII. S. 257—274.)

Digitized by Google

Ueber das Coumarin oder Stearopten der Tonkabohnen, von Delalande.

Das Coumarin ist bekanntlich schon von Boullay und Boutron-Charlard beschrieben; es findet sich sehr rein und ziemlich reichlich in den Tonkabohnen, nur in kleiner Menge in den Blüthen von *Melilotus officinalis*. — Aus den Tonkabohnen gewinnt man es sehr leicht durch Ausziehung der klein geschnittenen Bohnen mit kaltem Alkohol von 36°, Abdampfen des Auszugs zur Syrupsdicke und Erkaltenlassen. Die abgeschiedenen gelblichen Kryställchen werden durch Umkrystallisiren gereinigt.

Das so dargestellte Coumarin bildet kleine, rein weisse, harte Krystalle (nach Provostaye gerade rectanguläre Prismen mit verschiedenen Combinationen), welche bei 15° C. schmelzen, bei 270° kochen und ohne merkliche Veränderung überdestilliren, sehr aromatisch riechen und brennend schmecken, in kaltem W. kaum, in heissem ziemlich gut, in Alkohol leicht löslich sind. Beim Erkalten der heissen wässrigen Lösung schiessen sehr feine Nadeln an.

Das C. löst sich in verdünnten, selbst kochenden Säuren ohne Veränderung auf, wird von conc. Schwefels. verkohlt, von conc. Salzsäure gar nicht verändert, von conc. Salpeters. (N_2O_5, H_2O) in Nitrocoumarin, von gewöhnlicher Salpeters. in Pikrinsalpeters. verwandelt.

Ammoniak ist ohne alle Wirkung auf das C.; Kalilauge löst das C. in gelinder Wärme mit gelber Farbe und unter Verlust des Geruchs und Geschmacks auf, doch fällen Säuren das unveränderte C.; kochende und concentrirte Kalilauge wirkt dagegen unter Wasserstoffentwicklung oxydirend und es bildet sich Coumarinsäure; schmelzendes Aetzkali wirkt noch energischer, indem die gebildete Coumarinsäure alsbald wieder in Salicylsäure übergeführt wird. — Metallsalze (selbst Bleisalze) fällen das C. nicht.

Chlor und Brom geben mit dem C. weisse krystallisirte Verbindungen; alkoholische Jodlösung giebt einen krystallisirten, bronzegrünen, goldglänzenden Körper; Antimonchlorid veranlasst die Bildung gelber Krystalle, welche ausser der organischen Substanz noch Chlor und Antimon enthalten.

Das C. besteht aus:

C	73,9	74,0	74,1	73,7	18 =	1377,3	73,8
H	4,4	4,8	4,7	4,7	14 =	87,3	4,6
O					3 =	400,0	21,6
						1864,7	100,0

Coumarinsäure. Kocht man C. mit Kalilauge, so entwickelt sich, selbst bei vollständigem Luftausschlusse, Wasserstoffgas. Nach beendigter Reaction dampft man ab und sättigt das Alkali durch eine Säure. Die Coumarinsäure fällt dann in sehr glänzenden durchsichtigen Blättchen nieder (während sich Coumarin unter gleichen Umständen in seidenartigen Nadeln abscheidet). Die Säure schmeckt bitter,

Digitized by Google

riecht in der Hitze benzoëartig, löst sich in heissem W., krystallisirt aber beim Erkalten, zersetzt sich in der Hitze in ein flüchtiges (wie es scheint mit Alkalien verbindbares, Eisensalze wie salicylige Säure röthendes) Oel und ein zurückbleibendes Harz, röthet Lakmus merklich, sättigt die Basen vollkommen, und röthet Eisenoxydsalze. — Die krystallisirte Säure besteht aus:

C	66,2	66,4	18 =	1377,3	66,3
H	5,0	4,8	16 =	99,8	4,8
O			6 =	600,0	28,9
				2077,2	100,0

Dagegen enthielt das aus dem neutralen coumarins. Ammoniak gefällte gelbe Silbersalz:

C	40,3		18 =	1377,3	40,0
H	2,6		14 =	87,3	2,5
O			6 =	600,0	18,0
Ag	40,0		1 =	1351,6	39,5
				3416,3	100,0

Salicylsäure: Wirft man kleine Stückchen Coumarin auf schmelzendes Aetzkali, so entwickelt sich erst reines Wasserstoffgas, später ein aromatisch riechender, mit gefärbter Flamme brennender Dampf. Zuletzt entfärbt sich die Masse wieder ganz. Man löst sie dann in W. und zersetzt durch eine Säure. Man erhält reichliche Nadeln, welche durch Umkrystallisiren gereinigt, 61,7—60,8 C, 4,5 H enthielt und ein Silbersalz mit 46,8 Silberoxyd, 34,5 C und 2,25 H gab, also unzweifelhaft Salicylsäure war. Salicylsäure $= C_{14} H_{12} O_6$ ist aber = Coumarins. minus $C_4 H_4$.

Nitrocoumarin. Wirft man kleine Stückchen Coumarin in kalte rauchende Salpeters., so lösen sie sich sogleich ohne alle Gasentwicklung auf, nur einige Erwärmung bezeugt die Statt findende Reaction. Setzt man dann viel Wasser zu, so fallen schneeweise Flocken nieder, welche aus kochendem Alkohol in feinen weissen Nädelchen krystallisiren, ohne deutliche Zersetzung flüchtig sind, in der Kälte von Kali mit orangerother Farbe gelöst, aber durch Säuren unverändert ausgefällt werden, in höherer Temperatur aber durch Kali eine gänzliche Zersetzung erfahren; es entwickelt sich nämlich Ammoniak, die Masse wird dunkelblau und wenn man sie dann in Wasser löst, so schlagen Säuren ein dem Kermes ähnliches rothes Pulver nieder. Das Nitrocoumarin bildet sich ganz einfach, indem 1 Atom Coumarin 1 At. Salpeters. aufnimmt und 1 At. Wasser abscheidet, es besteht nämlich aus:

C	56,5	56,70	18 =	1377,36	56,7
H	2,9	3,15	12 =	74,88	3,0
N		7,64	2 =	177,00	7,3
O			8 =	800,04	33,0
				2429,28	100,0

$= C_{18} H_{12} (N_2 O_4) O_4$.

Digitized by Google

Pikrinsalpetersäure. Durch gewöhnliche Salpetersäure wird das C. nur schwer angegriffen, man muss anhaltend erhitzen und wiederholt cohobiren. Nach beendigter Reaction giebt die abgedampfte und mit Wasser behandelte Flüssigkeit grünlichgelbe Krystalle, die sich in jeder Beziehung wie Pikrinsalpetersäure verhalten.

Antimonchlorid-Coumarin. Erhitzt man C. mit einer salzsauren Auflösung von Antimonchlorid, so entwickeln sich viele Gas blasen und nach dem Erkalten setzt sich eine gelbe, krystallinische Substanz ab, welche sich in der Hitze zersetzt, in Wasser sich anfangs auflöst, später aber zersetzt und ein weisses Pulver und feine Nädelchen, wie es scheint von Coumarin, absetzt. Die Analysen dieser Substanz führen noch zu keinem sichern Resultate; vielleicht ist sie eine Verbindung von Antimonchlorid mit Chlorcoumarin:

C	33,6	35,5	18 =	1377,3	34,4
H	2,8	2,5	14 =	87,3	2,2
O			4 =	400,0	10,1
Cl	34,0		6 =	1326,0	33,1
Sb	22,4		1 =	806,4	20,2
				3997,1	100,0

Der Verf. bringt die Relation zwischen Cinnamyl, Coumarin, Benzoyl und Salicyl folgendermaassen zur Anschauung:

Cinnamyl	$C_{18} H_{14} O_2$ = Benzoyl	$C_{14} H_{10} O_2$	+ $C_4 H_4$
Cinnamyls.	$C_{18} H_{14} O_3$ = Benzoës.	$C_{14} H_{10} O_3$	+ $C_4 H_4$
Coumarin	$C_{18} H_{14} O_4$ = Salicyl	$C_{14} H_{10} O_4$	+ $C_4 H_4$
Coumarins.	$C_{18} H_{14} O_5$ = Salicyls.	$C_{14} H_{10} O_5$	+ $C_4 H_4$

(Ann. de Ch. et de Phys. trois. Sér. VI. 1842. Aout. pag. 343—352.)

Physiologisch-chemische Untersuchungen Dr. Lehmann's; vorläufige Notiz der Redaction.

Im Betreff der S. 51 dieses Blattes rücksichtlich Dr. Lehmann's gemachten Bemerkung können wir nicht umhin, mit Bewilligung unseres Freundes noch eine nähere Andeutung der Versuche desselben an diesem Orte zu geben. Schon seit längerer Zeit hat sich Lehmann mit Untersuchungen über die Function der Fette bei der thierischen Stoffmetamorphose beschäftigt. Er wurde hierauf insbesondere durch die auffallende Beobachtung geleitet, dass die Milchgährung durch Proteinverbindungen und Zucker allein nicht hergestellt werden könne, sondern dass hierbei immer die Concurrenz von Fett nothwendig sei, so dass also dem Fette keineswegs allein die passive Rolle eines Verbrennungsunterhalters, sondern ein sehr wichtiges Eingreifen in den Verdauungsprocess selbst zugeschrieben werden muss. Er hat sich selbst hierbei nachzuweisen bemüht, wie viel Atome Protein und Fett nothwendig sind, um eine bestimmte Anzahl von Zuckeratomen zu zersetzen. Die Fette werden bei diesem Processe in eigen-

Digitized by Google

thümliche Fettsäuren und die Proteinverbindungen in eine dem Keratin ähnliche Substanz, vielleicht in ein Proteinoxyd, umgewandelt.

Bei seinen Versuchen über Verdauung hat Lehmann seine besondere Aufmerksamkeit auch auf das Fett gelenkt, und dessen Wichtigkeit bei diesem Processe durch vielfache Versuche erkannt. Die Wirksamkeit des Pepsins schreibt er grossentheils dem Fettgehalte zu.

Endlich hat Lehmann auch sich vielfach mit der Untersuchung der chemischen Verwandlungen des Vogeleis bei der Bebrütung beschäftigt und dabei vorzugsweise die Veränderungen berücksichtigt, welche die Dotterfette bei diesem Vorgange erleiden.

Es ist nach den bisherigen Untersuchungen über die Constitution des Blutes schon mehr als wahrscheinlich, dass die Fette in demselben, so wie in den einzelnen Bestandtheilen eine höchst wichtige Rolle spielen; es lässt sich erwarten, dass Lehmann auch diesen Processen seine Untersuchungen zugelenkt hat. W.

Ueber Guano, von Bertels und Fritzsche.

Wir haben im Centralbl. 1841. S. 270 Voelckel's Analyse einer gelben Guanosorte mitgetheilt und dort bereits erwähnt, dass es eine weisse, eine gelbe oder braune und eine rothe Sorte gebe. Die weisse werde am meisten geschätzt.

Bertels hat eine rothe Sorte analysirt. Dieses Guanopulver (welches Sprengel von Liverpool aus erhalten hatte, wohin der Guano als Rückfracht aus Peru gekommen war) besitzt eine dunkelbraunrothe Farbe, einige darunter befindliche, noch nicht ganz zerfallene grössere Stücke zeigten inwendig noch eine weissgraue Farbe und ein blättriges Gefüge. Unter dem Pulver befanden sich weder Federn noch sonstige vegetabilische Reste, wie diese in grosser Menge in dem gelben Guanopulver vorkommen. Das Pulver hatte einen eigenthümlich stechenden, urinösen, aber doch bei weitem nicht so starken Geruch als der gelbe Guano. Auf nasses rothes Lakmuspapier gebracht, reagirte es stark ammoniakalisch, indem die Reaction grösstentheils an der Luft wieder verschwand. Das trockne Pulver gab eine Menge Ammoniakgas aus, welches sich sehr leicht nachweisen liess. Wenn 10 Gr. Guanopulver mit etwa 40—50 Gr. Wasser übergossen wurden, kühlte sich dieses Gemisch um 5° R. ab. Die Auflösung in kaltem Wasser reagirte stark ammoniakalisch, sie war fast wasserhell, dagegen die mit heissem schwach gelb gefärbt. — Die Analyse ergab, dass diese Sorte noch etwas ärmer an Ammoniaksalzen war als die Voelckel'sche Sorte; sie enthielt nämlich in 100 Theilen:

Salmiak	6,500
oxalsaures Ammoniak	13,351
harnsaures Ammoniak	3,244
phosphorsaures Ammoniak	6,450

Digitized by Google

wachs- und harzähnliche Materie	0,600
schwefelsaures Kali	4,227
schwefelsaures Natron	1,119
phosphorsaures Natron	5,291
phosphorsaure Ammoniak-Talkerde	4,196
Kochsalz	0,100
phosphorsaure Kalkerde	9,940
oxalsaure Kalkerde	16,360
Alaunerde	0,104
in Salpetersäure unlöslichen eisenhaltigen Sand	5,800
Verlust (für Wasser, freies Ammoniak u. andere, nicht bestimmte organische Körper)	22,718
	100,000

Fritzsche fand mit Recht, nach dem, was über den Harnsäure- und Ammoniakgehalt des Vogelmists bekannt u. besonders vom Guano sehr gerühmt worden ist, die bisher analysirten Sorten nach den vorliegenden analytischen Resultaten zu geringhaltig. Eine durch Vermittlung des russischen Consuls zu Valparaiso nach Petersburg gekommene Sendung Guano erlaubte ihm, nähere Untersuchungen darüber anzustellen, und er fand allerdings die untersuchte Sorte reichhaltiger als die früher untersuchten.

Das erhaltene Guano (wahrscheinlich die sogenannte weisse Sorte, wie sich aus dem grossen Harnsäuregehalte ergiebt) bildet dem grössten Theile seiner Masse nach ein trockenes, gröbliches Pulver, welchem nur einzelne grössere compacte Stücke beigemengt sind; eine vergleichende Betrachtung zeigt sehr bald, dass die pulverförmige Masse nur durch Zerbröckelung der compacten Stücke entstanden ist.

Die compacten Guanostücke haben eine gelbbräunliche Farbe und sind aus einer Menge übereinander liegender Schichten zusammengesetzt, welche man auf dem frischen Bruche auf den ersten Blick erkennt. Selten nur sind diese Schichten horizontal, sondern mehrentheils auf das mannichfachste verdrückt und wellenförmig; ihre Mächtigkeit ist sehr gering, und ihre seitliche Erstreckung scheint bei den Stücken mit verdrückten Schichten nicht gross zu sein. Der Schichten sind zweierlei; die einen sind von der bräunlich-gelben Farbe des Guano, und bestehen ihrer Hauptmasse nach aus harnsaurem Ammoniak, die anderen haben eine schwarzgraue oder dunkelbraune Farbe, und bestehen ihrer Hauptmasse nach aus Thon. Beide Arten von Schichten wechseln unregelmässig mit einander ab, und ihr Mengenverhältniss ist ein stets wechselndes. Die Thonschichten haben eine viel festere Beschaffenheit als die Schichten des harnsauren Ammoniaks, und lassen sich daher leichter zusammenhängend herauspräpariren. Im Allgemeinen haben diese Thonschichten eine geringe seitliche Ausdehnung, und man könnte wenigstens einen grossen Theil

Digitized by Google

derselben richtiger als in die Masse des harnsauren Ammoniaks eingelagerte Thonnieren bezeichnen. Bei der Veränderlichkeit ihres Durchmessers und Umfanges ist es schwierig, Maasse für sie anzugeben, es liegen aber eine Menge aus der zerbröckelten Masse herausgesuchte Thonmassen vor, welche ungefähr eine Linie Dicke und bei drei bis sechs Linien Breite acht bis zwölf Linien Länge besitzen, während andere ein bis drei Linien dicke, bis anderthalb Zoll lange, gerade, gewundene oder gekrümmte Cylinder bilden, und ausserdem alle möglichen zwischen diesen beiden Extremen liegenden Formen vorkommen. In den noch unversehrten compacten Guanostükken sind die Thonlagen fast immer viel dünner, zwischen ein Viertel Linie Dicke ungefähr und der Dicke eines starken Papieres wechselnd, auch bei weitem bedeutendere Verdrückungen zeigend, als jene dickeren Schichten. Diese dünneren Schichten sind aber dadurch auch viel zerbrechlicher. Alle diese Thonschichten sind mit einer weisslichen Rinde bekleidet, welche beim frischen Bruche besonders stark von der dunklen Thonmasse absticht, und durch Wasser wenigstens nicht leicht abgespült wird; es besteht dieser Ueberzug aus harnsaurem Ammoniak, und er beweist auf eine evidente Weise, dass der vorliegende Guano in den Zustand, worin er sich gegenwärtig befindet, nur unter Mitwirkung von Wasser versetzt sein kann.

Die Schichten des harnsauren Ammoniaks haben einen viel geringeren Zusammenhang als die Thonschichten, und so deutlich erkennbar sie auch bei den unversehrten Guanostücken sind, so zerfallen sie doch beim Zerbröckeln derselben grösstentheils zu einem gröblichen Pulver, woraus der vorliegende Guano zum grossen Theile besteht. Dem Volumen nach bilden die Schichten des harnsauren Ammoniaks die Hauptmasse der zusammenhängenden Stücke, sie sind jedoch sehr porös und besitzen deshalb ein geringeres spec. Gew., als die Thonschichten; sie haben einen feinkörnigen Bruch und ein fast krystallinisches Ansehen, lassen jedoch unter dem Mikroskope keine Spur ausgebildeter Krystalle erkennen.

(Schluss folgt.)

Kleinere Mittheilungen.

Analyse eines menschlichen Darmsteines (oder Gallensteines?), Girardin hat einen durch den Anus einer alten Frau mit grosser Beschwerde — nach vorausgegangenen galligen Erbrechungen u. s. w. — entleerten Stein von maulbeerartigem Ansehen und fettigem Anfühlen, von innerlich strahligblättriger Structur und mit einer gelben und braunen concentrischen Krone, untersucht und darin vorzüglich Cholesterin mit wenig Gallengrün, phosphors. Kalk u. einem organischsauren (wahrscheinlich cholsauren) Natronsalze gefunden. Also wahrscheinlich oder gewiss ursprünglich ein Gallenstein. (*Journ. de Pharm.* 1842. *II. p.* 373—376.)

Quellsäure und Quellsatzsäure, vom Apotheker Cerutti in Camburg. Unweit eines Braunkohlenlagers wurde, um das Lager zu vergrössern, ein daneben stehendes Holz ausgerodet. Man fand keine Braunkohle, sondern mehreres Harz, welches fest mit Erde verbunden war. Bei der chemischen Untersuchung verhielt sich dieses Harz nicht wie Retinit,

Digitized by Google

sondern wie ein Pflanzenharz; es war schmutzig grau, nicht glänzend, löste sich vollkommen in 80° Alkohol auf und im Platinlöffel geglüht, gab es keinen Bernsteingeruch zu erkennen. Die Erde wurde mit verdünnter Kalilauge in einem bedeckten Porzellangefässe gekocht, die Lösung nach dem Erkalten filtrirt, mit Essigsäure übersättigt und mit essigsaurem Kupfer niedergeschlagen; man erhielt quellsatzsaures Kupfer; die von dem Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit wurde mit Ammoniak alkalisch gemacht und mit essigsaurem Kupfer gefällt, jetzt schlug sich quellsaures Kupfer nieder. — Der Niederschlag des quellsatzsauren Kupfers war viel grösser, als der des quellsauren. Dem Herrn Verf. genügen die gewöhnlichen Erklärungen über Bildung der Quellsatzsäure aus der Quellsäure nicht; er glaubt vielmehr, dass in Bodenschichten, welche 3—4 Fuss tief unter der Oberfläche sich befinden, die Humussäuren der humussauren Salze sich zu Oxals., Ameisens. u. s. w. oxydiren und dass die Bildung der Quellsatzs. eine Folge der Einwirkung dieser Säuren auf die Quellsäure sei. (Dabei ist aber allerdings, in Ermanglung experimenteller Beweise für die Ansicht, nicht einzusehen, warum der angenommene Oxydationsprocess nicht unmittelbar die Quellsäure in Quellsatzsäure verwandelt, was doch viel einfacher ist. D. Red.). (*Auf den Wunsch des Herrn Verf. mitgetheilt.*)

Allgemeine pharmaceutische Angelegenheit.

Hagen-Bucholz'sche Stiftung. Die durch das eben so unerwartete als bedauernswürdige Ableben des Medic. und Hofrathes Dr. Brandes, **unsers hochgeehrten Herrn Collegen, erledigte Stelle im Vorstande der Hagen-Bucholtz'schen Stiftung, hat auf unsere Bitte der Herr Apotheker Dr. Bley zu übernehmen die Geneigtheit gehabt. Indem wir die um den Preis dieser Stiftung sich bewerbenden conditionirenden Pharmaceuten hiervon in Kenntniss setzen, weisen wir dieselben zugleich an: die darauf bezüglichen Abhandlungen und Präparate zunächst dem Herrn Dr. Bley zu Bernburg portofrei zuzusenden.**

Berlin, den 30. Januar 1843.

Der Vorstand der Hagen-Bucholz'schen Stiftung.

Meissner. D. Mitscherlich. H. Staberoh.

Anzeiger.

Die Gebühren für die Zeile oder deren Raum sind 2 Ngr. — Alle angezeigten Bücher sind durch *Leopold Voss* in *Leipzig* zu beziehen.

Annonce.

Eine mit Real-Privilegium versehene, gefällig eingerichtete Apotheke, die einzige im Orte, mit hübschen Gebäulichkeiten und Garten, und in wohlhabender freundlicher Gegend in der Provinz Sachsen belegen, soll unter billigen Bedingungen baldigst verkauft werden. Anzahlung circa 4000 bis 6000 ℛ Nähere Nachricht hierüber ertheilt

Eduard Gressler* in *Erfurt.

Digitized by Google

So eben ist erschienen:

Polytechnisches Central-Blatt.

Herausgegeben

von

Dr. J. A. Hülsse und ***Dr. A. Weinlig.***

1843. 2tes Heft.

Neue Folge. I. Band. 2s Heft.

Mit einer lithogr. Tafel.

Der Jahrgang von **24** Heften **5** Thlr.

Leipzig, Febr. 1843. ***Weidmann'***sche Buchhandlung.

Bei **C. G. Lüderitz** in Berlin ist erschienen und in allen Buchhandlungen zu haben:

Handwörterbuch des chemischen Theils der Mineralogie von Dr. **C. F. Rammelsberg,** Privatdocent an der Universität zu Berlin. Zwei Abtheilungen. gr. 8. geh. 4 Thlr.

Zur Empfehlung dieses für jeden Chemiker und Mineralogen gleich wichtigen Werkes führen wir nur an, was Berzelius in seinem letzten (22sten) Jahresbericht S. 188. darüber sagt:

„Die Mineralogie ist mit einer Arbeit bereichert worden, für diejenigen von ungewöhnlich hohen Werth, welche glauben, dass die Lehre von der chemischen Zusammensetzung der Mineralien zur Mineralogie gehöre; diese Arbeit ist das oben genannte Handwörterbuch etc. etc. Sie enthält die Mineralien in alphabetischer Ordnung und giebt alle davon bekannt gewordene Analysen an, begleitet von einer gründlichen Kritik über die dabei befolgte analytische Methode, häufig mit Umrechnung und erforderlicher Correction der dadurch abgeleiteten Resultate, und erfüllt die beiden Anforderungen, welche meist so schwierig zu vereinigen sind, nämlich Vollständigkeit und dennoch nicht ermüdende Weitläufigkeit. Die Einleitung enthält eine kurze aber klare und geordnete Darstellung der chemischen Constitution der Mineralien, und die Art, sie nach den Resultaten der Analyse zu beurtheilen."

„Selten ist eine Arbeit mehr ein Bedürfniss gewesen, und hat diesem so vollkommen entsprochen, wie die in Rede stehende. Dem verdienstvollen Verfasser ist man für dieses eben so nützliche als mühevolle Unternehmen den grössten Dank schuldig. Dieses Werk wird schwerlich in der Bibliothek eines wissenschaftlichen Mineralogen entbehrt werden können."

Pharmaceutisches Institut in Bonn.

Bei der immer steigenden Theilnahme wird es mir sehr angenehm sein, die noch bevorstehenden Anmeldungen zum Sommor **recht bald** zu erhalten, um für gute Arbeitsplätze sorgen zu können.

Bonn, im December 1842.

Dr. Clamor Marquart.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Hirschfeld.

Digitized by Google

Pharmaceutisches Central Blatt.

1. März 1843. № 9.

Redaction: Dr. A. Weinlig.

INHALT. Ueber die Classification der organischen Substanzen und die wahren Aequivalente ihrer Hauptbestandtheile, von CH. GERHARDT. — Ueber Guano, von BERTELS und FRITZSCHE (Schluss). — Versuche über die Ochsengalle, von KEMP. — Ueber das Blut der Harnsäugethiere, von H. NASSE. — Bemerkungen über die unterchlorige Säure, von PELOUZE.

KL. MITTH. Atomgewicht des Urans, Cers und Lanthans. — Löslichkeit des Chlors in Wasser. — Reagens auf Natron. — Esdragonöl und Anisöl.

Ueber die Classification der organischen Substanzen und die wahren Aequivalente ihrer Hauptbestandtheile, von CH. GERHARDT.

Im Folgenden geben wir einen so kurz als möglich gefassten Auszug aus den z. Th. ganz eigenthümlichen Entwicklungen des Verfassers.

In lebenden Wesen halten sich Lebenskraft und chemische Verwandtschaft gegenseitig im Gleichgewichte. Sie sind daher offenbar zwei entgegengesetzte Kräfte. Wenn dieser Zustand des Gleichgewichtes dauerhaft wäre, so würde der Tod unmöglich sein. Indessen wird dieses Gleichgewicht nicht immer plötzlich aufgehoben. Die Störung desselben wird oft durch gewisse zufällige Ursachen mehr oder weniger begünstigt, welche in dem Organismus einen anomalen Zustand, eine Krankheit, hervorrufen und den chemischen Verwandtschaften einen localen Sieg verschaffen. Aber ausser diesen zufälligen Ursachen der Desorganisation giebt es noch andere, welche dauernd und eben deswegen zur Lebensäusserung nothwendig sind. Das Gleichgewicht ist daher in dem Organismus niemals vollkommen. Indem es unaufhörlich unterbrochen und abwechselnd wieder hergestellt wird, erleidet es beständige Oscillationen, und sie sind es, welche das Leben charakterisiren. Die Aeusserung dieses Zustandes erfordert daher eine gewisse Differenz in der Intensität der beiden entgegengesetzten Kräfte, durch welche die Materie angeregt wird.

Eine der chemischen Ursachen, der man den grössten Antheil bei den von der Lebensökonomie erlittenen Störungen beilegen muss, ist ohne Zweifel die Atmosphäre von Sauerstoff, in der die Pflanzen und Thiere sich befinden. Dieser Sauerstoff strebt unaufhörlich, seine

Digitized by Google

Verwandtschaft zum Wasserstoffe und Kohlenstoffe der organischen Theile zu befriedigen. Daher die Kohlensäure und das Wasser, welche durch die Respiration ausgestossen werden; der Harnstoff und die Harnsäure, welche beide durch die Nieren abgeschieden werden; die Kohlensäure und das Wasser, die sich belde während des Keimens der Samen und des Reifens der Früchte entwickeln; die Kohlens. und das Wasser, welche die Blumen beim langsamen Verbrennen der in ihren Geweben befindlichen ätherischen Oele von sich geben, welche so die Quelle ihrer Wohlgerüche werden.

Die Lebenskraft und die chemische Verwandtschaft lassen daher beide die Materie Modificationen erleiden. Sie werden aber in entgegengesetzter Richtung bewirkt, und während die erstere sich der Producte der chemischen Verwandtschaft, des Wassers, der Kohlensäure und des Ammoniaks bemächtigt, um die Holzfaser bei den Pflanzen, das Blut und die Gehirnsubstanz bei den Thieren hervorzubringen, so zerstört die chemische Verwandtschaft selbst diese Schöpfungen. Denn sobald das Leben in ihnen erloschen ist, lösen sie sich alle in dieselben Grundstoffe auf, aus denen sie entstanden sind. Alle künstlich dargestellten organischen Stoffe haben daher eine minder complicirte Zusammensetzung, als die Substanzen, aus denen sie entstehen. In der That hat man niemals aus dem Harnstoffe die Harnsäure, aus dem Spiräaöle das Salicin, aus dem Alkohol den Zucker, aus dem Holzgeiste oder der brenzlichen Holzsäure die Holzfaser oder das Holz selbst erzeugt.

Die Lebenskraft belebt die Producte unserer Zerstörung wieder, sie setzt aus ihnen die in unseren Laboratorien verbrannten Substanzen wieder zusammen. Sie erzeugt die Hippursäure aus der Benzoësäure wieder, welche unsere Agentien der Oxydation aus derselben Hippursäure erzeugen. Wir können wohl diese letztere vereinfachen, indem wir einen Theil ihrer Elemente verbrennen, aber die umgekehrte Operation ist uns niemals mit blossen chemischen Kräften gelungen. Sie ist nur durch Unterstützung der Lebenskraft möglich geworden.

Der Chemiker macht ganz das Gegentheil von der lebenden Natur, er verbrennt, er zerstört, er operirt durch Analyse. Die Lebenskraft allein operirt durch Synthese, sie führt das von den chemischen Kräften niedergerissene Gebäude wieder auf.

Folgende allgemeine Regel lässt sich daher aufstellen. Will man eine organische Substanz künstlich erzeugen, so wähle man eine complexere Substanz und bringe sie mit den verschiedenen oxydirenden Agentien, dem Kalihydrat, der Salpetersäure, dem wässrigen Chlor und der Chromsäure zusammen.

Betrachtet man alle organischen Substanzen von diesem Gesichtspuncte aus, so bemerkt man, dass sie allmälige und fast unmerkliche Abstufungen darbieten, so dass sie eine unermessliche Scala bilden, deren äusserste Enden einerseits oben von der Gehirnsubstanz und den anderen complexesten Substanzen, und andererseits unten von der Koh-

Digitized by Google

lensäure, dem Wasser und dem Ammoniak eingenommen werden, denen selbst wieder Holzgeist, Ameisensäure und von ihnen herkommende Körper vorausgehen. Eine unermessliche Menge von Stufen nimmt den Zwischenraum zwischen den beiden äussersten Enden ein. Der Chemiker, welcher seine Operationen mit Substanzen vornimmt, die sich auf den oberen Stufen befinden, steigt die Scala herab, indem er diese Substanzen allmälig dadurch vereinfacht, dass er sie nach einander mehreren Verbrennungen unterwirft. Die Lebenskraft dagegen steigt die Scala hinauf, und sie bringt aus todten Producten, aus Producten der Zerstörung des Chemikers, wieder organisirte Wesen hervor.

In der Chemie lässt sich eine gute Classification weder auf die chemischen Charaktere der Körper, noch auf die physikalischen Eigenschaften gründen. Es bleibt daher nur noch übrig, die Classification der organischen Substanzen auf ihre Zersetzungsproducte zu basiren. Man reiht die Körper ohne Unterschied der chemischen Rolle, die sie spielen, das heisst, nach ihrem chemischen Zusammenhange (*parenté*), je nachdem sie durch Zersetzung auseinander entstehen. Wenn man sie auf diese Weise gruppirt, so erhält man Reihen, welche mit einander durch verschiedene Vereinigungspuncte verbunden sind. Einer und derselbe Körper, wenn er sehr complex ist, kann durch seine Zersetzungsproducte in mehrere Reihen zugleich eintreten. Wenn die Wissenschaft den höchsten Grad der Vollkommenheit erreicht hat, so werden die Körper der organischen Chemie unter einander ein unermessliches Netz bilden, welches aus einer einzigen Reihe besteht, die mit der Gehirnsubstanz anfängt und sich mit Wasser, Kohlensäure und Ammoniak endigt.

Es mögen hier unterdessen einige Sätze folgen, welche die Chemiker zu untersuchen haben.

Erster Satz: — Jede organische Substanz, welche unter dem Einflusse eines chemischen Agens zerfällt, entwickelt die Elemente $C_2\ O_4$, die Elemente $H_4\ O_2$, und $N_2\ H_6$, oder ein Multiplum dieser Mengen. Diese Elemente scheiden sich entweder von der Substanz allein oder von der Substanz und dem zersetzenden Agens zusammen ab. $C_2\ O_4$, $H_4\ O_2$, $N_2\ H_6$ stellen gleiche Volumina von Kohlensäure, Wasserdampf und Ammoniak dar.

Alle Chemiker nehmen an, dass $N_2\ H_6$ = 4 Vol., 1 Aequivalent Ammoniak ausdrückt. Aber andererseits stellt $C_2\ O_4$ = 4 Vol., bei ihnen 2 Aequivalente Kohlensäure, und $H_4\ O_2$ = 4 Vol., auch 2 Aeq. Wasser dar.

Alles berechtigt aber im Gegentheile zu der Annahme, dass $C_2\ O_4$ das wirkliche Aequivalent der Kohlensäure, wie $H_4\ O_2$ das des Wassers ist. Dass die Kohlens. = $C_2\ O_4$ ist, geht nach dem Verf. daraus hervor, dass bei der Bildung des Benzins, Cumins, Cinnamins, Anisols aus den entsprechenden Säuren, bei Entstehung von Sumpfgas aus Essigsäure, von Brenzweins., Brenzmecons., Itaconsäure, ferner bei Bildung des Anilins aus der Anthranilsäure, des Alkohols aus

Digitized by Google

Traubenzucker, des Orcins aus dem Lecanorin — kurz in allen zweifellosen Zersetzungsfällen mit Abscheidungen von Kohlens. stets $C_2 O_4$ — nie CO_2 oder $C_3 O_6$ abgeschieden werde. Der Kohlensäureäther muss, damit seine Formel, wie die der anderen Aetherarten 4 Vol. Dampf entspreche $= C_2 O_4 + C_4 H_{20} O_2$ sein. Auch die Formel des Oxaläthers ist zu verdoppeln und die Oxalsäure ist $= C_4 H_4 O_8$, wie denn in der That alles dafür spricht, dass sie complexer ist als die Ameisensäure. Destillirt man mit Sand gemengte Oxalsäure aus einer gläsernen Retorte, so zerfällt sie in Kohlensäure, Kohlenoxyd und Ameisensäure, wobei das Kohlenoxyd von Zersetzung der Ameisensäure herzurühren scheint. Durch conc. Schwefels. zerfällt Oxals. in 4 Vol. Kohlens., 4 Vol. Kohlenoxyd und 4 Vol. Wasser. Dass das Aequivalent des Wassers $= H_4 O_2$ sei, geht nach dem Verf. ebenfalls aus allen wohlbestätigten Fällen der Wasserabscheidung und Aufnahme bei Bildung und Zersetzung organische Körper hervor; scheinbare Ausnahmen verschwinden durch Verdopplung der Formeln. Der Aether ist $= C_8 H_{20} O_2 = 4$ Vol. Dampf und bildet sich durch Abscheidung von $H_4 O_2$ aus 2 Aequivalenten Alkohol; das ölbildende Gas entsteht durch Abscheidung von $H_4 O_2$ aus einem Aequiv. Alkohol. Die Formel der Camphorsäure ist ebenfalls zu verdoppeln. — Ist nun das Aequiv. der Kohlens. $= C_2 O_4$, das des Wassers $= H_4 O_2 = 4$ Vol. Dampf, so folgt daraus weiter, dass das Aequiv. des Kohlenstoffs $= C_2 = 150$, dass des Wasserstoffs $= H_2 = 12{,}5$, aber auch zugleich das des Sauerstoffs $= O_2 = 200$ ist (wodurch allerdings alles in denselben Zustand kommt, wie nach Berzelius, nur mit doppelt so grossen Zahlen). Demgemäss würden sich auch die Aequivalente vieler Metalle, der Salzbilder u. s. w. gestalten müssen. Alle alten Formeln, selbst der anorganischen Chemie werden dadurch für falsch erklärt (da alle sauerstoffhaltigen Körper verdoppelt werden müssen), die bisherigen Theorien der Salze und Säuren sind falsch, denn H_2O ist kein Wasser mehr, es sind ferner alle Formeln *a priori* unrichtig, wo C nicht durch 2 (oder bei C = 37,5 durch 4), H nicht durch 4, O nicht durch 2 theilbar ist; nur bei stickstoffigen Körpern kann H in durch 4 nicht theilbarer Menge vorkommen, da das Ammoniak auch H_6 enthält.

Zweiter Satz: Ist eine organische Substanz so zusammengesetzt, dass sie nicht nach dem obigen Gesetze zerfallen kann, sovereinigen sich bei Zersetzungen mehrere Aequivalente, um $C_2 O_4$, $H_4 O_2$, $N_2 H_6$ abscheiden zu können, und die zurückbleibenden Elemente bleiben in Verbindung. [Dieser Satz bietet offenbar ein Mittel dar, alle möglichen Erscheinungen, die nicht zu dem ersten Satze passen wollen, *nolens volens* zu erklären].

Dritter Satz: Wird eine organische Substanz durch eine andere organische Substanz zersetzt, so dass ein Theil der letztern in Verbindung bleibt, so wird ebenfalls $H_4 O_2$, $C_2 O_4$, $N_2 H_6$ u. s. w. abgeschieden und die Reste bleiben in Verbindung. Auf diese Weise entstehen die

Digitized by Google

acides conjugués, die copulirten Verbindungen, die zusammengesetzten Aetherarten aus dem Alkohol u. s. w.

Eine Reihe von Abhandlungen, welche folgen werden, sollen nun weitere Beweise für diese Ansichten liefern. *(Journ. f. pr. Chem. XXVII. p. 439—464*.)*

Ueber Guano, von Bertels und Fritzsche (Schluss).

Durch Schlemmen lässt sich aus dem zerbröckelten Guano, ohne dass die Thonschichten dabei im Geringsten angegriffen werden, ein Theil des harnsauren Ammoniaks als feines Pulver absondern, bei der chemischen Untersuchung dieses abgeschlemmten Pulvers erkennt man aber, dass dasselbe noch feinzertheilten Thon mechanisch eingeschlossen enthält, welcher sich durch Waschen nicht davon mechanisch trennen lässt, sondern erst beim Auflösen in Alkalien ungelöst zurückbleibt. In beiden Arten der beschriebenen Schichten, und zwar zuweilen auch in die Thonschichten fest eingeknetet, finden sich kleine Federn, und grössere liegen auch in der zerbröckelten Masse zerstreut. Es finden sich darin ferner kleine runde Körner, von der Grösse der Hirsekörner ungefähr oder nur wenig grösser oder kleiner, welche sich bei der mikroskopischen Untersuchung und Vergleichung unzweifelhaft als Krystalllinsen kleiner Thiere, wahrscheinlich Fische, zu erkennen geben, und als noch viel seltenere Gemengtheile kommen einzelne Rückenwirbel kleiner Fische, höchst selten nur kleine Knochenstückchen und Bruchstücke grösserer Fischknochen vor. Trotz alles mühsamen Suchens in der grossen Menge von einigen Centnern

---

* Wir können in Herrn Gerhardt's Ansichten unmöglich das versprochene Heil erblicken; während sie, scheinbar alles verändernd, durch den Kunstgriff der Verdoppelung von O, S u. s. w. genau genommen alles beim Alten lassen, d. h. keineswegs Aequivalente, sondern nur Atomgewichte von doppelter Grösse aufnehmen, bringen sie durch die Verdoppelungen, welche sie alle erheischen und durch das ganz willkührliche Gesetz über die Richtigkeit der Formeln vieles wieder in Verwirrung — um darauf das Verdienst der Entwirrung gründen zu können. Die wirklichen Eigenthümlichkeiten der Gerhardt'schen Ansichten, namentlich seine wirklich geniale Ansicht von den copulirten Verbindungen u. s. w., ferner das Wahre an der Theorie der Typen u. s. w. können alle bestehen, ohne jene in der That nur scheinbaren Aenderungen der Aequivalente. Wird alles nach G's. Ansicht gehörig in Ordnung gebracht sein, so werden wir in der ganzen Chemie lauter durch zwei theilbare Formeln haben, und wenn wir sie dann theilen, ist alles wieder beim Alten, ohne dass irgend eine Erklärung unanwendbar geworden wäre. Es gilt nur, richtigen Gebrauch vom zweiten Satze zu machen. Gut ist es gewiss nicht, wenn man gleich damit anfängt, alles umstürzen zu wollen, aber klug ist es freilich, den Umsturz nur scheinbar zu machen.

Die Red.

Digitized by Google

Guano hat F. keine Fischgräten oder Fischschuppen darin auffinden können, dagegen fanden sich noch einige pflanzliche Reste vor, namentlich zerstörte Pflanzenstengel, hin und wieder auch einzelne Samen, und eben so Bruchstücke von Thonschiefer und Quarz mit meist scharfen Ecken und Kanten.

Der so beschaffene Guano besitzt einen starken urinösen Geruch und einen schwach salzigen Geschmack.

Die zerbröckelte Masse des Guano enthält gegen 7 pCt. Feuchtigkeit, und verliert gegen 20 pCt. lösliche Bestandtheile, wenn man sie mit dem 50fachen ihres Gewichtes Wasser auslaugt. Man erhält dabei eine weingelbe, sauer reagirende Flüssigkeit, welche mit Ammoniak versetzt einen krystallinischen Niederschlag, phosphorsaure Ammoniak-Talkerde, fallen lässt, durch Aetzkali einen deutlichen Ammoniakgeruch erkennen lässt, und neben einer gelbbraunen organischen, in die Kategorie des problematischen Extractivstoffs gehörenden Substanz noch schwefelsaure Salze, etwas Chlornatrium und Salmiak, so wie auch phosphorsauren Kalk und harnsaures Ammoniak aufgelöst enthält. Oxalsäure und Harnstoff konnte F. darin nicht auffinden. Alkohol, namentlich kochender, zieht sowohl aus dem Guano selbst, als auch aus dem eingedickten wässrigen Auszuge desselben einen braunen fettartigen Körper aus.

Sechzehn Unzen der möglichst gleichförmig gemischten zerbröckelten Hauptmasse des Guano im nichtgetrockneten Zustande gaben in Aetzkali gelöst, und daraus durch Salzsäure gefällt, 7 Unz. 2 Drachmen krystallisirtes, hellbräunlich gelb gefärbtes Harnsäurehydrat, oder 5 Unzen 7 Drachmen = 37 pCt. wasserfreie Harnsäure. In zwei anderen Versuchen erhielt F. nahe dasselbe Resultat.

Es wurde ferner eines der unversehrten Stücke mit sparsamen Thonlagen, 200 Gran an Gewicht, eben so behandelt, und daraus 140 Gran krystallisirtes Harnsäurehydrat oder 118 Gran = 59 pCt. wasserfreie Harnsäure erhalten. Das abgeschlemmte Pulver endlich gab von 130 Gr. 100 Gr. Harnsäurehydrat oder 82 Gr. = 63 pCt. wasserfreie Harnsäure.

Der Rückstand von allen diesen Versuchen bestand grösstentheils aus Thon, welcher sich, wahrscheinlich seines Gehaltes an phosphorsauren Erdsalzen und organischer Materie wegen, ziemlich leicht absetzte. Die geklärte Flüssigkeit, welche das 50 bis 60fache vom Gewichte des Guano betrug, liess beim Vermischen mit Säure zuerst die Harnsäure als voluminösen flockigen Niederschlag fallen, dieser zog sich jedoch bald an einzelnen Stellen zu Krystallen zusammen, und nach einigen Stunden schon war er gänzlich in körnige Krystalle verwandelt.

Wenn schon im Ganzen das sehr geringe Vorkommen organischer Reste und die dem harnsauren Ammoniak eingelagerten Thonmassen schliessen lassen, dass der vorliegende Guano an seinem jetzigen Fundorte nicht in dem Zustande, wie er sich findet, von Seevögeln als Excremente niedergelegt sei, wenn ferner der bedeutende nur erst beim Auflösen erkennbare, Thongehalt des abschlemmbaren pulverför-

Digitized by Google

migen harnsauren Ammoniaks darauf hinweist, dass dieses Pulver nicht in diesem Zustande in den Harnwerkzeugen der Vögel gebildet sei, sondern vielmehr einen Aufenthalt desselben in mit aufgeschwemmtem Thone reichlich versehenem Wasser beurkundet, so spricht auch noch der den Thonschichten fest anhaftende Ueberzug aus harnsaurem Ammoniak deutlich dafür, dass Wasser bei der Entstehung dieses Guanolagers mitgewirkt haben müsse.

Nehmen wir ein thoniges Gestade an, welches die Fluth überschwemmt, die Ebbe dagegen trocken lässt, hinter demselben aber ein Wasserbecken, bis zu dem die Fluth sich erstreckt, und Schaaren von Seevögeln, welche diese Küste zur Zeit der Ebbe besuchen, und alle Bedingungen sind gegeben. Durch die von der Fluth zurückgelassenen Fische und anderen Seethiere werden die Seevögel angelockt, sie nehmen ihre Nahrung ein und entledigen sich ihres Ueberflusses, wobei sie zugleich den thonigen Boden auflockern. Während diess geschieht, brennt die tropische Sonne auf den Thonboden, und indem sie ihn auf seiner Oberfläche trocknet, zerreisst er mannichfach und blättert sich ab; nun kommt die Fluth wieder und führt diese losen Thonblätter nebst den ihnen aufliegenden Excrementen mit sich fort. Auf dem Wege zum Bassin findet der Abschlemmungsprocess der Excremente Statt, und während die leichteren organischen Reste derselben nicht Zeit haben, zu Boden zu sinken, und dem abfliessenden Wasser wieder folgen, haben sich das schwerere harnsaure Ammoniak und die Thonschichten bereits zu Boden gesetzt. Bei einiger Tiefe wird das Bassin im Grunde durch die Fluth nicht, oder nur selten aufgerührt werden, und dort kann sich also zwischen dem lose aufeinandergehäuften Gemenge eine Auflösung des harnsauren Ammoniaks bilden, welche später beim Trocknen die Thonstücke mit ihrer weissen Rinde überzieht, und eben so das pulverförmige harnsaure Ammoniak sowohl unter sich als auch mit dem ihm bis dahin wahrscheinlich nur lose aufliegenden feinvertheilten Thone fester vereinigt. Der Gehalt des Guano an löslichen Bestandtheilen steht damit nicht im Widerspruche, denn wenn der Harn der Seevögel überhaupt nur, ähnlich wie bei den Schlangen, in concreter Form ausgesondert wird, also concretes harnsaures Ammoniak enthält, so wird das Seewasser auf einem kurzen Wege nicht im Stande sein, demselben viel von seinen löslichen Bestandtheilen zu entziehen, und sein baldiges Niedersinken in dem Bassin verhindert die nachherige Auslaugung. *(Bertels im Journ. für prakt. Chem. XXVIII. pag. 5—16. Fritzsche im Bull. de la Cl. phys. math. de l'acad. de Pétersb. I. No. 6.)*

Versuche über die Ochsengalle, von Kemp.

Aus folgenden, in Liebig's Laboratorium angestellten, Versuchen schliesst der Verf., dass die Hauptmasse der Galle in der That eine

Digitized by Google

Natronverbindung sei, wie schon Demarçay angab, dass aber der mit dem Natron verbundene Körper weder die Choleinsäure Demarçay's sei, da er durch Essigsäure aus der Natronverbindung nicht gefällt werde, noch das Bilin von Berzelius, da die Natronverbindung nicht durch Kohlensäure zerlegt wird. Man kann aus der alkoholischen Lösung sowohl eingedickter, als ganz frischer und von Schleim befreiter Ochsengalle durch kohlensaures Gas keine Spur von kohlensaurem Natron fällen. Da bei trockner Destillation der Galle sich kein Acrolein entwickelt, kann auch der süssliche Geschmack nicht von Glycerin herrühren, wie Berzelius annimmt. — Die angestellten Versuche sind folgende:

1. Eingedickte Ochsengalle wurde durch Alkohol von 0,850 von Schleim befreit, die filtrirte klare Lösung im Vacuo über Schwefels. abgedampft, der Rückstand pulverisirt und mit ganz reinem (von Alkohol und W. freiem) Aether behandelt, bis dieser nichts mehr aufnahm. Der ungelöste Rückstand wurde mit Alkohol von 0,84 behandelt, die klare Lösung im Vacuo verdunstet. Der Rückstand gab bei der Analyse 58,46 C. und 8,3 H. — Die Behandlung mit Aether hatte den Zweck, die Fette und fettsauren Salze zu entfernen, indessen ist zu vollständiger Erreichung dieses Zwecks sehr viel Aether nöthig und also wohl die analysirte Substanz noch nicht frei von diesen Beimengungen.

2. Die eingedickte Galle wurde wie oben von Schleim befreit, die klare Lösung mit Barytwasser in leichtem Uebersehuss gefällt, die filtrirte Lösung durch Kohlens. von Barytüberschuss befreit, das Filtrat mit $^1/_3$ seines Volumens reinem Aether geschüttelt und dann mit destill. Wasser bis zum Milchigwerden versetzt. Beim Stehen trennte sich dann die Flüssigkeit in eine obere Schicht, welche die Fette und fettsauren Salze in ätherischer Lösung enthielt und in eine untere, alkoholisch-wässrige. Letztere wurde abgesondert, abgeraucht, bei 110° im Oelbade getrocknet und nochmals durch Aether erschöpft. Der Rückstand hatte ganz die Eigenschaften eines Gallenextracts, wie der Rückstand im ersten Versuche; beide Extracte wurden aus ihrer wässrigen Lösung durch Essigs. nicht gefällt. Diesmal gab die Analyse 58,46 C, 8,81 H. Die unorganische Substanz, welche bei Verbrennung beider Extracte zurückblieb, bestand nur in kohlens. Natron mit wenig Chlornatrium.

3. Die klare Lösung der von Schleim befreiten Galle wurde wie oben mit Barytwasser gefällt, das Filtrat aber mit fünffach verdünnter Schwefelsäure in leichtem Ueberschusse versetzt, wodurch nicht allein der Baryt, sondern auch die vorhandenen Alkalien — da man es mit einer alkoholischen Lösung zu thun hatte — als schwefelsaure Salze gefällt wurden. Das Filtrat wurde wie im vorigen Falle durch Aether von Fetten befreit. Darauf behandelte man die Lösung mit kohlens. Natron in leichtem Ueberschusse, wodurch nicht allein die überschüssige Schwefels. ausgefällt, sondern auch jede etwa vorher durch die Schwefels. frei gemachte und an Verwandtschaft der Kohlensäure überlegene Säure wieder an Natron gebunden werden musste.

Digitized by Google

In der That erhielt man durch Filtriren, Abrauchen und Trocknen im Oelbade wieder einen Rückstand von ganz denselben Eigenschaften wie früher, der bei der Analyse 58,8 C und 8,51 H lieferte.

4. Die nach obigen Versuchen auf verschiedene Weise ganz übereinstimmend erhaltene Substanz der Galle in Verbindung mit Natron kann aus den schon oben angeführten Gründen weder das Bilin von Berzelius noch die Choleinsäure von Demarçay sein. Der Verf. nennt sie vorläufig Gallensäure *(bilic acid)*. Der mehrfache untersuchte Rückstand enthält 11,7 p. c. Asche (bei 110° getrocknet), wovon 11,16 kohlens. Natron, das übrige Chlornatrium; daraus ergiebt sich das Atomgewicht der Gallensäure zu 5586. Ein zweiter Versuch mit dem nochmals durch Aether gereinigten und in Alkohol von 0,809 wieder aufgelösten Körper gab 11,5 p. c. Rückstand, wovon 11,13 kohlens. Natron; Atomgewicht 5644. Die Asche entwikkelte bei Behandlung mit Essigsäure eine Spur von Schwefelwasserstoff. Zwei neue Elementaranalysen — wobei in der einen der Stickstoff nach Varrentrapp und Will, in der andern nach Gay-Lussac bestimmt wurden, gaben nach Abzug der Basis für die Zusammensetzung der Gallensäure folgende Resultate:

C	64,60	64,85
H	9,61	9,40
N	3,70	3,47

Weitere Untersuchungen des Verfassers über diesen Gegenstand werden versprochen. *(Lond. medic. Gazette* 1842. *Decemb. pag.* 393—397.*)*

Ueber das Blut der Haussängethiere, von H. Nasse.

1. Im gesunden Zustande.

Der Verf. stellt die Resultate seiner Analysen in 3 Uebersichten zusammen. Die erste betrifft das Blut im Ganzen, die zweite die in Wasser löslichen Salze und die dritte die unlösliche, beim Verbrennen der festen Bestandtheile zurückbleibende Asche. Zu den Salzen in der ersten Tabelle sind auch diejenigen gerechnet, welche mit den organischen Substanzen so innig verbunden sind, dass sie nur durch die Calcination von diesen gewonnen werden können.

I. Zusammensetzung von 1000 *Th. Blut.*

	Mensch.	Hund.	Katze.	Pferd.	Ochs.	Kalb.
Wasser	798,402	790,50	810,02	804,75	799,590	826,710
Blutkörperchen	116,529	123,85	113,392	117,13	121,865	102,503
Eiweiss	74,194	65,19	64,46	67,58	66,901	56,414
Faserstoff	2,233	1,93	2,418	2,41	3,620	5,757
Fett*	1,970	2,25	2,7	1,31	2,045	1,615
lösliche Salze	6,672	6,28	7,01	6,82	5,979	7,001

* Excl. des am Faserstoffe haftenden.

Digitized by Google

	Ziege.	Schaf.	Kaninchen.	Schwein.	Gans.	Huhn.
Wasser	839,44	827,765	817,30	768,945	814,884	793,42
Blutkörper	85,998	92,425	170,72	145,532	121,450	144,57
Eiweiss	62,705	68,769		72,875	50,776	48,52
Faserstoff	3,902	2,970	3,80	3,950	3,460	4,67
Fett	0,91	1,161	1,90	1,950	2,560	2,03
lösliche Salze	7,045	6,910	6,28	6,748	6,870	6,79

II. Die löslichen Salze des Blutes (auf 1000 *Th. desselben).*

	Mensch.	Hund.	Katze.	Pferd.	Ochs.	Kalb.
Phosphors. Alkali	0,8234	0,730	0,607	0,844	0,468	0,957
schwefels. Natron	0,2020	0,197	0,210	0,213	0,181	0,269
kohlensaures Alkali	0,9566	0,789	0,919	1,104	1,071	1,263
Chlornatrium	4,6900	4,490	5,274	4,659	4,321	4,864
	6,6720	6,206	7,010	6,820	6,041	7,353

	Ziege.	Schaf.	Kaninchen.	Schwein.	Gans.	Huhn.
Phosphors. Alkali	0,402	0,395	0,637	1,362	1,135	0,945
schwefels. Natron	0,265	0,348	0,202	0,189	0,090	0,100
kohlens. Alkali	1,202	1,498	0,970	1,198	0,824	0,350
Chlornatrium	5,176	4,895	4,092	4,281	4,246	5,392
	7,045	7,136	5,901	7,030	6,295	6,787

Die Gesammtmenge dieser Salze stimmt mit der in der ersten Uebersicht gegebenen deshalb nicht ganz überein, weil nicht alle Analysen zur Bestimmung der Salze benutzt sind. Bei den Salzen wurden nur die Säuren bis jetzt genau bestimmt und vorläufig die Säuren als an Natron gebunden berechnet. Das im Blute vorhandene milchsaure Alkali, so wie das mit einem sauren Fette verbundene, sind bei der Verbrennung in kohlensaures umgewandelt und als solches berechnet worden.

III. Die in Wasser unlöslichen anorganischen Bestandtheile (auf 1000 *Th. Blut).*

	Mensch.	Hund.	Katze.	Pferd.	Ochs.	Kalb.
Eisenoxyd	0,834	0,714	0,516	0,786	0,731	0,631
Kalk	0,183	0,117	0,136	0,107	0,098	0,130
Phosphorsäure	0,201	0,208	0,263	0,123	0,123	0,109
Schwefelsäure	0,052	0,013	0,022	0,026	0,018	0,018
	1,270	1,052	0,937	1,042	0,970	0,888

	Ziege.	Schaf.	Schwein.	Gans.	Huhn.
Eisenoxyd	0,641	0,589	0,782	0,812	0,743
Kalk	0,110	0,107	0,085	0,120	0,134
Phosphorsäure	0,129	0,113	0,206	0,119	0,935
Schwefelsäure	0,023	0,044	0,041	0,039	0,010
	0,903	0,853	1,114	1,090	1,822

Digitized by Google

Ausserdem finden sich noch in der Asche Magnesia und Kieselsäure.

2. Das Blut der Schafe in der chronischen Fäule.

a) Ein zweijähriges, sehr mageres Schaf. Es gab im Ganzen nicht mehr als 2000 Gr. Blut, das eher einem gerötheten Serum ähnlich war als dem vollständigen Blute. Die Leber enthielt Egel, die Bauchhöhle Wasser.

b) Das zweite war im dritten Monat trächtig, mager, aber doch noch so kräftig, dass es eine Stunde laufen konnte. Die kleine Leber enthielt nur sehr wenige Egel, zeigte aber die Merkmale früherer Egelkrankheit.

c) Das dritte hatte vor 10 Wochen geworfen und litt an der Wassersucht, ohne beträchtliche Veränderung der Eingeweide.

Die Analyse des Blutes dieser 3 Thiere ergab:

	a)	*b)*	*c)*	Mittel.
Wasser	952,00	932,30	916,00	933,43
Blutkörperchen	10,20	23,40	31,25	21,62
Eiweiss	27,52	32,02	39,45	33,00
Faserstoff	2,75	3,84	5,90	4,16
Fett	0,23	0,25	0,30	0,26
lösliche Salze	7,30	8,19	7,10	7,53
	1000,00	1000,00	1000,00	1000,00

Es ist also in dieser Krankheit das Eiweiss, noch mehr aber der Cruor vermindert. Der Faserstoff hat dagegen zugenommen, selbst im Verhältnisse zum Wasser. Im höchsten Grade der Krankheit findet indessen keine Erhöhung Statt. Die Verminderung des Fettes ist ganz constant.

Was die einzelnen Salze anlangt, so erhielt man folgende:

	a)	*b)*	*c)*	Mittel.
Phosphors. Alkali	0,680	0,394	0,289	0,455
schwefels. Natron	0,320	0,158	0,242	0,239
kohlensaures Alkali	1,230	1,693	1,840	1,587
Chlornatrium	5,070	5,955	4,736	5,254
	7,300	8,200	7,107	7,535

Von dem in Wasser unlöslichen Reste der Asche wurde nur eine einzige Analyse gemacht, indem die Rückstände von allen 3 Portionen Blut dazu verwandt wurden. Zu bemerken ist aber dabei, dass das Blut *c* an Menge so viel als das von *a* und *b* zusammen betrug.

Eisenoxyd	0,325
Kalk	0,103
Phosphorsäure	0,079
Schwefelsäure	0,020
	0,527

Digitized by Google

3. Das Blut der Pferde im chronischen Rotze.

Zwei Pferde, welche an dieser Krankheit litten, benutzte N. zu den Versuchen; das erstere (*A*), ein Wallach, hatte schon seit mehreren Monaten die Zeichen des Rotzes an sich getragen, das zweite, eine Stute (*B*), früher allerdings schon sehr kurzathmig und zum Husten geneigt, war erst vor 10 Tagen unter den Symptomen eines entzündlichen Fiebers von der Nasenblennorrhöe befallen worden. Nach dem ersten Aderlasse wurden beide Pferde mit Chlorkalk (täglich zu 1½ Unze) behandelt und erhielten nahrhaftes Futter. Am elften Tage nach dem ersten Aderlasse wurde ein zweiter kleiner gemacht. *A* zeigte jetzt besseres Aussehen der Nasenschleimhaut, weniger Hautgeschwüre, aber mehr Husten und Abmagerung; *B* befand sich, bis auf Zunahme der Magerkeit, in jeder Hinsicht besser als früher. Acht Tage später hatte die Kurzathmigkeit bei *A* noch mehr zugenommen und es zeigten sich ödematöse Anschwellungen, weshalb es nach einer dritten Blutentziehung getödtet wurde.

	A.			*B.*	
	1.	2.	3.	1.	2.
Wasser	833,00	860,00	842,00	859,00	816,00
Blutkörperchen	65,50	43,30	68,20	44,20	88,50
Eiweiss und Fett	86,58	83,68	76,70	82,72	81,65
Faserstoff	8,90	7,50	6,60	8,70	7,90
lösliche Salze	6,02	5,52	6,50	5,38	5,95
	1000,00	1000,00	1000,00	1000,00	1000,00

Es unterliegt demnach gar keinem Zweifel, dass in dem chronischen Rotze der Pferde das Blut von seiner normalen Mischung wesentlich abweicht. Es ist wässriger, ärmer an Blutkörperchen und löslichen Salzen, und reicher an Faserstoff und an Eiweiss (der Fettgehalt des Blutes war unbeträchtlich).

Die löslichen Salze wurden in allen 5 Analysen untersucht:

	A.			*B.*	
	1.	2.	3.	1.	2.
Phosphors. Alkali	0,500	0,842	0,580	0,453	0,383
schwefelsaures Natron	0,130	0,124	0,122	0,160	0,181
kohlensaures Alkali	0,490	0,730	0,698	0,472	0,666
Chloralkali	4,900	3,824	5,100	4,292	4,718
	6,020	5,520	6,500	5,377	5,948

Zu Untersuchung des in Wasser unlöslichen Rückstandes der organischen Bestandtheile wurde das Blut der beiden ersten Aderlässe (*A* 1 und *B* 1) benutzt:

Eisenoxyd	0,489
Kalk	0,141
Phosphorsäure	0,157
Schwefelsäure	0,093
	0,880

Digitized by Google

Während also der Kalk mit den beiden Säuren etwas zugenommen hat, ist ein der Abnahme der Blutkörperchen entsprechender Verlust an Eisen zu bemerken. (*Journ. f. pr. Chem. XXVIII. p.* 146—154.)

Bemerkungen über die unterchlorige Säure, von Pelouze.

Der Verf. hat gefunden, dass bei Darstellung der unterchlorigen Säure durch Einwirkungen von Chlor auf Quecksilberoxyd sehr viel auf den Zustand des letztern und auf die Schnelligkeit des Chlorstroms ankommt. — Wirft man auf nassem Wege dargestelltes, völlig ausgewaschenes und lufttrocknes Quecksilberoxyd in einen mit trocknem Chlorgas erfüllten Ballon, so erscheinen unter lebhafter Licht- und Wärmeentwicklung eine Menge von Quecksilberchloridkrystallen und die Farbe des Gases wird sehr blass orange. Oeffnet man den Ballon unter Wasser, so füllt er sich bis auf einen kleinen Rückstand von Sauerstoffgas, der übrigens nach der Menge des angewendeten Chlors, der Temperatur und dem Zertheilungsgrade des Quecksilberoxyds variirt. Erkältet man während des Processes den Ballon stark, so fällt die Lichterscheinung weg, die Temp. erhöht sich nur wenig und fast aller Chlor wird zu unterchloriger Säure. — Leitet man einen raschen Strom Chlorgas durch eine mit Quecksilberoxyd gefüllte Röhre, so findet alles wie im ersten Falle Statt und nur bei angemessener Erkältung des Rohrs oder sehr langsamer Chlorentwicklung erhält man viel unterchlorige Säure. — Wenn man bei 400° calcinirtes Quecksilberoxyd anwendet, ist die Wirkung weniger stürmisch und auch eine grosse Chlorquantität wird ohne künstliche Erkältung vollständig zu unterchloriger Säure. Nur wenn man in Röhren operirt, darf auch hier der Chlorstrom nicht zu rasch sein*. — Die Regeln für die Ausführung der Gay-Lussac'schen Methode zu Darstellung der unterchlorigen Säure ergeben sich hiernach von selbst. Diese Methode hat jedoch, wenn man das Gas benutzen will, den weitern Nachtheil, dass beim Oeffnen des Ballons sich das Gas sogleich mit atmosphärischer Luft mischt, indem die unterchlorige S. nur die Hälfte des Chlorvolums einnimmt. Ausserdem hat man auch das Gas hier in Berührung mit Quecksilberoxyd, Quecksilberchlorid oder Quecksilberoxychlorid. Alle diese Uebelstände werden vermieden, wenn man Chlorgas erst durch eine Waschflasche, dann durch eine Chlorcalciumröhre, hierauf durch ein Rohr mit calcinirtem Queck-

---

* Diese verschiedene Wirkung des Quecksilberoxyds erklärt sich der Verf. durch Annahme eines amorphen und eines krystallinischen Quecksilberoxyds, wovon nur das erstere leicht unterchlorige S. gebe. Krystallin. bas. schwefels. Quecksilberoxyd giebt mit Chlor auch kaum Spuren von unterchloriger Säure.

Digitized by Google

silberoxyd streichen lässt, und letzteres Rohr mit einem engen Röhrchen verbindet, das bis auf den Boden der mit dem Gase zu füllenden Flasche reicht. Das unterchlorigsaure Gas treibt die Luft ohne sich zu vermischen aus der Flasche.

Das unterchlorigsaure Gas wird bei — 20° unter gewöhnlichem Luftdrucke flüssig. Die erhaltene Flüssigkeit ist blutroth, riecht durchdringend chlor- und jodähnlich, die Augen und Luftwege heftig reizend, kocht bei — 19° und verwandelt sich in röthlichgelbe Dämpfe (auch das reinste unterchlorigsaure Gas ist nicht farblos); es ist schwerer als Wasser und löst sich nur langsam darin auf — mit orangegelber Farbe. Arsenik, Phosphor und Kalium brennen in flüssiger und gasf. unterchloriger S. mit Flamme, eben so feines Antimonpulver; über grob gekörntem Antimon kann man bei + 20 die unterchlorige Säure ohne Veränderung destilliren. Die flüssige Säure detonirt durch Erschütterung (z. B. einen Feilstrich auf dem Rande des Glases) und Erhitzung. — Leitet man unterchlorigs. Gas in Wasser, so färbt sich letzteres erst gar nicht, aber später, wenn 8—10 Vol. absorbirt sind, gelb und mit steigender Concentration immer mehr. Die orangerothe Lösung entfärbt sich nicht durch Schütteln mit Quecksilberoxyd.

Mengt man Quecksilberoxyd mit Wasser von + 2—3°, in welchem Krystalle von Chlorhydrat suspendirt sind, so verschwinden letztere, die Flüssigkeit wird gelb und enthält unterchlorige S. Auch wenn man Chlorgas in kaltes Wasser leitet, in welchem Quecksilberoxyd suspendirt ist, erhält man eine gelbe Lösung. — Wenn also Gay-Lussac die unterchlorige S. farblos nennt, so kann diess nur daher rühren, dass er nur wenig concentrirte Lösungen untersucht hat; die obigen Versuche schliessen durchaus jeden Gedanken aus, dass die Färbung von Chlorgas herrühren könnte. Auch das Gas beobachtete Gay-Lussac wahrscheinlich in zu dünnen Schichten.

Die unterchlorige Säure ist in Wasser viel löslicher, als man geglaubt hat; bei 0° nimmt W. 200 Vol. unterchlorigs. Gas auf; 1 Cub. Centim. dieser Lösung entfärbt 400 Cub. Cent. der Normalarseniklösung von Gay-Lussac, sie hat also 40,000 chlorometrische Grade. Da das spec. Gew. des unterchlorigs. Gases = 2,977 ist, so wiegt ein Litre bei 0° und 0,760 Bar. 3,864 Gr., 100 Gr. Wasser nehmen also bei völliger Sättigung 77,364 Gr. unterchloriger S. auf. Das Verhältniss ist nahe = 6 Aeq. W. auf 1 Aeq. Säure. Die Lösung hat denselben Geruch, nur weit intensiver, wie die Bleichsalze; sie wirkt sehr ätzend auf die Haut; Arsenik entzündet sich darin mit blauer Flamme, Antimon wirkt zersetzend; Salzsäure, Ammoniak, Oxalsäure bewirken lebhafte Effervescenz; arsenige Säure oxydirt sich unter kleinen Detonationen zu Arseniksäure; Schwefelblei wird schnell in schwefels. Blei verwandelt, selbst von sehr verdünnten Lösungen, die daher zum Waschen braun gewordener weisser Oelanstriche zu empfehlen sind; aus Manganoxydulsalzen wird sogleich Manganhyperoxyd, aus Bleisalzen braunes Bleihyperoxyd gefällt und man kann sich dieses Mittels zweckmässig bedienen, um sich beide Hyperoxyde in

Digitized by Google

einem Zustande sehr feiner Zertheilung zu verschaffen, wobei für Bleihyperoxyd eine verdünnte Lösung des basisch essigsauren Bleioxyds am meisten zu empfehlen ist. Chlorsilber zersetzt die wässrige unterchlorige Säure. Wenn man wässrige unterchlorige S. bei + 2—3° tropfenweise mit Salzsäure versetzt, so erhält man eine sehr reichliche Masse von Chlorhydratkrystallen. (*Comptes rendus XVI. pag.* 43—52.)

Kleinere Mittheilungen.

Atomgewichte des Urans, Cers u. Lanthans. Herr Dr. Otto hat die Redaction auf einen Irrthum aufmerksam gemacht, der sich in die No. 1 dieses Jahrgangs mitgetheilte Tabelle der Atomgewichte in Bezug auf Uran eingeschlichen hat. Die Zahl 803,786 in der ersten und dritten Columne ist zwar richtig; in der zweiten muss aber 128,816, in der vierten 64,408 stehen. — Dass die Atomgew. des Cers und Lanthans durch die Entdeckung des Dydyms bedeutende Aenderung erfahren werden, glaubt Hr. Dr. Otto bei der guten Uebereinstimmung der von Beringer u. Choubine gemachten Bestimmungen mit den von ihm in Graham's Chemie (I. 222) mitgetheilten nicht annehmen zu dürfen.

Löslichkeit des Chlors in Wasser. Da man nach Gay-Lussac's chlorometrischer Methode sehr leicht den Chlorgehalt einer Flüssigkeit bestimmen kann, so bestimmte Pelouze den Chlorgehalt gesättigter Lösungen bei verschiedenen Temperaturen; er fand, dass 100 Vol. Wasser auflösen können bei 0° 175—180, bei 10° 270—275, bei 14° 250—260, bei 30° 200—210, bei 40° 155—160, bei 50° 115—120, bei 70° 60—65 Vol. Chlorgas. Bei 9—10° ist die Löslichkeit am grössten, diess ist auch gerade die Temperatur, bei der sich das Chlorhydrat nicht mehr bildet oder wieder verschwindet. Das bei dieser Temp. gesättigte Chlorwasser ist grünlich gelb, setzt bei Erkältung Chlorhydratkrystalle ab, giebt beim Schütteln mit Luft fast den ganzen Chlorgehalt aus und wird farblos, daher man sich bei Bereitung gesättigten Chlorwassers vor einem Schütteln der noch etwas Luft enthaltenden Gefässe hüten muss. (*Comptes rendus XVI. p.* 52—53.)

Reagens auf Natron. Frémy hat gefunden, dass die Antimonsäure mit Alkalien ausser der bereits bekannten Reihe von Salzen noch 2 andere mit $1^1/_2$ und 2 At. Basis bildet. Die alkalischen Salze dieser letzteren Reihen krystallisiren gut und das Natronsalz ist in dem Grade schwerlöslich, dass man sich der Auflösung des Kalisalzes (dargestellt durch Zusammenschmelzen der Antimons. mit Kalüberschuss) bedienen kann, um noch bei grosser Verdünnung Natron nachzuweisen. Der Niederschlag bildet sich wenigstens nach kurzer Zeit allemal. In viel kohlens. Kali ist das antimons. Natron etwas löslich, doch kann man 1 p. c. Natron in der Pottasche noch nachweisen. (*l'Institut No.* 474.)

Esdragonöl und Anisöl. Nicht blos Draconsäure u. Anissäure sind identisch, wie wir No. 3 dieses Jahrgangs erwähnten, sondern wahrscheinlich

Digitized by Google

auch der sauerstoffhaltige Theil des Esdragonöls und das feste Anisöl. Letzteres enthält nach Cahours 80,81 C, 8,46 H, 10,73 O, ersteres nach Laurent 80,8 C, 8,8 H, 10,4 O. — Die Formel von Cahours für das Anisol = C_{16} H_{14} O_2 zieht Gerhardt der Laurent'schen Formel vor. Er irrt sich aber, wenn er L's. Formel = C_{32} H_{16} O_3 angiebt, sie ist vielmehr C_{32} H_{32} O_3 (was freilich zu G's. Ansichten nicht passt), auch hat L. die Dichtigkeit des Esdragonöldampfs nicht zu 6,157, sondern zu 7,6 gefunden; diess nähert sich gewiss der Zahl 8,12, welche die Rechnung nach L's. Formel giebt, mehr, als der Zahl 5,09, die aus der Formel von Cahours folgt. — Wenn man die Formeln von Cahours für die Zersetzungsproducte des Anisöls verdoppelt, kommen sie, wie schon erwähnt, mit den Formeln der entsprechenden Producte des Esdragonöls überein und die Ableitung ist einfacher. (*J. für pr. Chem. XXVIII. p.* 51—53.)

Anzeiger.

Die Gebühren für die Zeile oder deren Raum sind 2 Ngr. — Alle angezeigten Bücher sind durch **Leopold Voss** in **Leipzig** zu beziehen.

Erschienen und versandt ist:

Annalen der Physik und Chemie. Herausgegeben zu Berlin von **J. C. Poggendorff**. — Band LVIII. Stück 1. — 1843. No. 1. Mit 1 Kupfertafel. gr. 8. geheftet. Preis des Jahrgangs von 12 Heften oder 3 Bänden 9 Rt. 10 Ngl. (9 Rt. 8 gGr.)

Inhalt: Vorläufiger Abriss einer Untersuchung über den sogenannten Froschstrom und über die elektromotorischen Fische; von ***E. du Bois-Reymond.*** — Versuche über die gebundene Elektricität; von ***K. W. Knochenhauer.*** — Ueber die Voltaschen Fundamentalversuche; von ***F. Dellmann.*** — Untersuchungen über einige anomale und normale galvanische Erscheinungen; von ***J. C. Henrici.*** — Thermo-elektrischer Gegenstrom. — Beiträge zur Lehre der Diffusion tropfbar-flüssiger Körper durch poröse Scheidewände; von ***E. Brücke.*** — Optische Eigenschaften des Greenockrit; von ***D. Brewster.*** — Ueber den Einfluss der verschiedenen Weite der Labialpfeifen auf ihre Thonhöhe; von ***K. F. S. Laskovius.*** — Ueber den Einfluss der Flaschenform auf die Tonhöhe der darin tönenden Luft mit Beziehung auf die Menschenstimme; von ***Demselben.*** — Ueber die Verschiedenheit der Licht- u. Wärmestrahlen; von ***L. Moser.*** — Ueber die von E. Heyden beschriebenen auf den Mond bezüglichen Kreise und Ringe; von ***J. G. Galle.*** — Sind die Jupitersmonde mit blossen Augen sichtbar? — Ueber elektrische Abbildungen; von ***G. Karsten.*** — Ueber die Elasticität des Holzes; von ***G. Hagen.*** — Ueber die Reflexionen eines Lichtstrahls im Innern eines parabolischen Wasserfadens, von ***Colladon.*** — Ueber den Durchgang des Lichts durch krumme Kanäle; von ***Babinet.*** — Apparat zur Nachweisung der Abhängigkeit der Pendelschwingungen von der bewegenden Kraft; von ***Holtzmann.*** — Untersuchungen über die Zersetzungsproducte der Schwefelblausäure; von ***C. Völckel.*** — Zerlegungen verschiedener Mineralien, im Laboratorio von ***H. Rose*** ausgeführt. — Ueber Deville's Gasbehälter; von ***C. Rammelsberg.*** — Ueber die chemischen Aequivalente als einfache Multipla von dem des Wasserstoffs; von ***J. Pelouze.*** — ***Faber's*** Sprechmaschine. — Notizen. —

Joh. Ambr. Barth in ***Leipzig.***

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Hirschfeld.

Digitized by Google

Pharmaceutisches Central Blatt.

8. März 1843. № 10.

Redaction: Dr. A. Weinlig.

INHALT. Ueber Baldrianöl, Valerol, Borneen und Borneocampher, Cymen und Laurineencampher u. deren gegenseitige Beziehung, von GERHARDT. — Ueber Darstellung der Ueberchlorsäure, von NATIVELLE. — Ueber die Zusammensetzung des Chinins, Cinchonins, Strychnins, Piperins u. Codeins, von GERHARDT. — Ueber das Chinolein und die Einwirkung des Kalis auf die Alkaloide überhaupt, von GERHARDT. —

KL. MITTH. Verhalten des Strychnins und Brucins zu Salpetersäure nach GERHARDT. — Verhalten des Piperins zu Chromsäure und Brom nach GERHARDT. — Rochen-Leberthran. — Neue Methode, den Indig zu sublimiren. — Berberin. — Aequivalente von Stickstoff, Phosphor, Arsenik und Antimon. — Eucalyptuszucker. — Darstellung des Palladiums in Brasilien.

Ueber Baldrianöl, Valerol, Borneen und Borneocampher, Cymen und Laurineencampher u. deren gegenseitige Beziehung, von GERHARDT.

Gegenwärtige Abhandlung hat theils den Zweck, thatsächliche Bestätigungen der vom Verf. kürzlich entwickelten theoretischen Ansichten zu liefern, theils des Verf. Angaben über denselben Gegenstand (Centralbl. 1842 S. 858) zu erweitern und resp. zu berichtigen.

Das rohe Baldrianäl enthält ausser zwei äther. Oelen drei andere Stoffe, die nur Nebenbestandtheile sind und deren Menge nach dem Alter des Oeles und nach den Umständen, in die es versetzt wurde, variirt. Im frischen und rectificirten Zustande ist es neutral, durchsichtig und von einem nicht unangenehmen Geruche. Durch den Zutritt der Luft wird es verharzt und übelriechend, wegen der sich darin immer mehr bildenden Baldriansäure. Ein altes Oel ist immer sauer und dick. Am öftersten findet man darin eine campherartige Substanz, deren Bildung von der Einwirkung der Feuchtigkeit auf den Kohlenwasserstoff herrührt. Daher kommen auch die sehr beträchtlichen Variationen im Siedepunkte des Oeles.

Wenn man die Producte der Destillation des Baldrianöles fractionirt und die ersten Portionen der Einwirkung des schmelzenden Kalis

Digitized by Google

in einer tubulirten Retorte unterwirft, so geht ein vollkommen farbloses Oel über, dessen Geruch an den des Terpentinöles erinnert, nur angenehmer ist. Dieses Oel ist ein Kohlenwasserstoff, Borneen. Zugleich entwickelt sich Wasserstoffgas und das Kali hält das oxydirte Oel zurück, nachdem es dasselbe in Baldriansäure umgewandelt hat. Oft bedecken sich bei dieser Operation die Wände der Retorte mit einem farblosen und krystallinischen Sublimate, das einen Camphergeruch hat.

Um das sauerstoffhaltige Oel (Valerol) im Zustande der Reinheit zu bekommen, muss man die letzten Producte der Destillation des Baldrianöles einige Zeit bei 200° erhalten, nachher sie in Eis erkalten lassen. Sie gerinnen alsdann, wenn sie ganz frei von Kohlenwasserstoff sind. Zwei oder drei Rectificationen reichen hin, um sie rein zu erhalten. Die Baldriansäure und die campherartige Substanz werden gewöhnlich durch die ersten Portionen mit fortgerissen, so dass man nicht nöthig hat, das Product mit kohlensaurem Natron zu waschen. Man muss blos Sorge tragen, die Destillation mit Schnelligkeit zu betreiben, oder in einem Strome von Kohlensäure. Sonst hat man immer einen harzigen Rückstand.

Valerol. Gewöhnlich ist es flüssig. Einige Grad unter dem Nullpuncte erkaltet, erhält es sich als farblose und durchsichtige Prismen bis zu 20 Grad und darüber. Bei grösserer Wärme werden die Krystalle undurchsichtig und endlich flüssig.

Das Valerol ist im reinen Zustande neutral und riecht nicht nach Baldrian. Sein Geruch ist schwach und gleicht dem des Heues. Der Luft ausgesetzt, wird es nach und nach sauer und nimmt alsdann den widrigen Geruch an, welcher die Baldriansäure charakterisirt. Zugleich wird es dick, indem es sich zum Theil verharzt. Es ist leichter als Wasser, nicht sehr löslich in Wasser, sehr löslich dagegen in Alkohol, Aether und den ätherischen Oelen.

Seine Zusammensetzung und seine chemischen Eigenschaften stellen es in dieselbe Reihe mit dem Fuselöle der Kartoffeln und dem Valerianaldehyd. Wirklich giebt es unter dem Einflusse des Kalis, wie diese beiden Substanzen, Baldriansäure. Concentrirte Schwefelsäure löst das Valerol auf und färbt es blutroth. Setzt man zu dem Gemenge Wasser, so wird dadurch nicht alles Oel abgeschieden, sondern ein Theil bleibt in Auflösung und in Verbindung mit den Bestandtheilen der Schwefelsäure. Wenn man die wässrige Flüssigkeit mit kohlensaurem Blei sättigt, so erhält man ausser schwefelsaurem Bleioxyd ein lösliches Bleisalz, welches beim Abdampfen das Aussehen von Gummi annimmt. Dieses valerolschwefelsaure Bleioxyd hat zugleich den süssen und zusammenziehenden Geschmack der Bleisalze und wird durch Schwefelsäure gefällt. Das Valerol absorbirt viel Ammoniakgas, es scheint aber mit ihm keine krystallisirte Verbindung zu erzeugen. Bei der Behandlung mit einem Ueberschusse von Brom nimmt das Valerol eine dunkle grünbräunliche Farbe an und verdickt sich so weit, dass es pechartig wird. In der Kälte reagirt concentrirte Salpetersäure fast nicht auf das Valerol. Aber beim gelinden

Digitized by Google

Erhitzen bildet sich ein gelbes Harz, das leichter als Wasser ist, während sich Dämpfe von Stickstoffoxyd entwickeln.

Das Valerol ist isomerisch mit dem Metaceton von Frémy und mit dem Mesityloxyd von Kane:

C	73,18	73,52	73,60	73,47	73,75	73,73	12 =	900,0	73,47
H	10,49	10,49	10,30	10,21	10,21	10,20	20 =	125,0	10,20
O	16,33	15,99	16,10	16,32	16,04	16,07	2 =	200,0	16,33
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00		1225,0	100,00

Siedendes Kalihydrat greift das Valerol nicht merklich an. Aber die Wirkung ist sehr schnell, wenn man es der Einwirkung des geschmolzenen Kalis unterwirft. Jeder Tropfen Valerol, welcher darauf fällt, wird fest, unter Entwickelung von Wasserstoff. Das auf diese Weise erzeugte Kalisalz ist ein Gemenge von Valerol und kohlensaurem Kali. Mineralsäuren entwickeln daraus am Geruche leicht zu erkennende Dämpfe von Baldriansäure. Der Verf. sammelte die Dämpfe in einem Ammoniakflüssigkeit enthaltenden Recipienten. Die Wände des Gefässes bedeckten sich mit in Wasser ausserordentlich löslichen Nadeln. Nach einigen Tagen fällte man mit salpetersaurem Silberoxyd. Es bildete sich ein weisser Niederschlag von baldriansaurem Silberoxyd, der am Lichte schnell schwarz wurde. Man löste ihn in siedendem Wasser wieder auf, wo er sich beim Erkalten in sehr kleinen weissen Nadeln absetzte, welche sogleich vor dem Zutritte des Lichtes bewahrt wurden. Das Salz enthielt 52,15 Silber, die Rechnung nach $C_{10}\,H_{20}\,O_3$, AgO fordert 52,13 (wenn Silber = 1375).

Das Valerol wird zu Baldriansäure, indem es $3\,H_4\,O_2$ aufnimmt und $C_2\,O_4$ und $3\,H_4$ abgiebt.

Borneen. Als der Verf. vor einiger Zeit ankündigte, dass der Kohlenwasserstoff des Baldrianöles sich direct an der Luft oxydirte, und als das Radical des Laurineencamphers betrachtet werden könnte, irrte er sich. Dieses Carbür hält gewöhnlich sehr veränderliche Mengen einer campherartigen Substanz in Auflösung, die sich an den inneren Wänden der Flaschen absetzt, wenn die oberen Schichten der Flüssigkeit sich verdampft haben. In den zwei- oder dreimal rectificirten Proben kann man die Anwesenheit dieses Camphers oft in sehr geringer Menge entdecken, wenn man einen Tropfen davon auf ein Uhrglas bringt. Nach dem Verdampfen desselben bleibt ein krystallinischer Rückstand darauf zurück. Jedoch gelingt es nach oft wiederholten Rectificationen und durch blosses Sammeln der ersten Producte, den Kohlenwasserstoff des Baldrianöles völlig von Campher zu reinigen. Geschmolzenes Kali entzieht das Valerol ganz.

Die auf diese Weise erhaltene Substanz ist leichter als Wasser, ganz farblos und verflüchtigt sich ohne Rückstand. Ihr Geruch kommt dem des Terpentinöles sehr nahe, nur dass er angenehmer ist. Ihr Siedepunkt ist bei 160° constant bei einem Luftdrucke von 760 Mm. Das Borneen absorbirt Chlorwasserstoffgas und erzeugt so eine krystallisirte Verbindung. Bei der Behandlung mit einem Ueberschusse von Brom wird es etwas weniger flüssig und färbt sich gelb, wobei

Digitized by Google

es Bromwasserstoffdämpfe entwickelt. Schmelzendes Kali greift es nicht an. Wenn man es aber einige Zeit über einer Kalilauge lässt und man destillirt nachher das Gemenge, so erhält man eine campherartige Substanz, dieselbe, welche sich zuweilen in dem Oele fertig gebildet vorfindet. Die Anwendung von Alkohol bei dieser Bereitung begünstigt die Reaction sehr. Die auf diese Weise erhaltene campherartige Substanz zeigt alle Charaktere des festen Borneocamphers, welcher neulich von Pelouze studirt worden ist*.

---

* In einer von uns übersehenen Notiz im *Journ. de Pharm.* 1840 Octbr. Die beiden Substanzen, welche den Gegenstand der Notiz ausmachen, wurden Pelouze durch Christison aus Edinburgh zugeschickt; beide waren von *Dryobalanops camphora* gewonnen. Die erste, die fest und unter dem Namen Campher von Borneo bekannt ist, findet sich in den Höhlungen der Stämme alter Bäume; sie wird von den Chinesen als Aphrodisiacum gebraucht. Die zweite, flüssiger Campher genannt, fliesst aus den Einschnitten junger Bäume. Diess ist eine ölige Substanz, mit kaum 5 bis 6 pCt. eines besonderen Harzes gemischt, das man durch Destillation trennen kann.

Der Campher von Borneo zeigt kleine Stücken weisser, durchsichtiger, sehr zerreibbarer Krystalle, deren Geruch zugleich mit dem des gewöhnlichen Camphers und Pfeffers übereinkommt, und einen brennenden Geschmack, wie die ätherischen Oele. Seine Dichtigkeit ist geringer als die des Wassers. Er ist darin sehr wenig löslich, sehr löslich aber in Alkohol und Aether. Seine Gestalt scheint ein reguläres sechsseitiges Prisma zu sein, das dem rhomboëdrischen Systeme angehört. Er schmilzt bei 198°, kocht bei 212° und destillirt, ohne verändert zu werden, bei dieser Temperatur, welche constant bleibt. Die Analysen von Pelouze ertheilen ihm folgende Formel: $C_{20} H_{36} C_2$, die 4 Vol. seines Dampfes darstellt. Mit wasserfreier Phosphorsäure gelinde erhitzt, zersetzt sich der Campher von Borneo sogleich unter Wärmeentwicklung und ohne Entwicklung von Gas. Es bildet sich Wasser, das sich mit Phosphorsäure verbindet, und ein neuer Kohlenwasserstoff, der dem Terpentinöl isomerisch ist.

Der flüssige Campher von Borneo hat einen besondern Geruch, der sich dem des Terpentinöles sehr nähert. Er ist leichter als Wasser, darin fast unlöslich und kocht bei 165°. Mit Chlorcalcium getrocknet, zeigt er beinahe dieselbe Zusammensetzung, wie der durch Behandlung festen Camphers mit Phosphorsäure erzeugte Kohlenwasserstoff. Er absorbirt eine gleiche Menge Chlorwasserstoffgas wie das Terpentinöl. Sich selbst in einem schlecht verschlossenen Gefässe überlassen, oxydirt er sich mit grosser Heftigkeit und seine Formel $C_{20} H_{32}$ wird $C_{20} H_{32} O_4$, ohne dass sich Kohlens. zu bilden scheint.

Wenn man Campher von Borneo mit Salpetersäure von mittlerer Stärke kocht, so entwickeln sich reichliche Dämpfe und auf der Oberfläche der Flüssigkeit schwimmt eine ölige Flüssigkeit, die durch Wasser in weissen, leichten, amorphen und mit dem Geruche in allen Eigenschaften des gewöhnlichen Camphers versehenen Flocken niedergeschlagen wird. Die Zusammensetzung, die Schmelz- und Siedepunkte, die Sättigungscapacität für Salzsäure sind identisch. Diese Umwandlung des festen Camphers von *Dryobalanops* in Campher von *Laurus camphora* geschieht mit grosser Langsamkeit, wenn man in

Digitized by Google

Gewöhnliche Salpetersäure reagirt nicht auf das Borneen, durch Erhitzen wird aber die Reaction heftig. Rauchende Salpetersäure greift es lebhaft an, indessen erfolgt die Reaction nicht so augenblicklich wie mit Terpentinöl. Sie findet bei einer Temperatur von 0° nur nach einem Zusammensein von einer oder zwei Secunden Statt. Das Gemenge entwickelt viel Dämpfe von Stickstoffoxyd und wird gelb. Wenn man es nachher mit kohlensaurem Natron sättigt, so wird es unter Entwickelung eines Geruches von Laurineencampher braun. Beim Destilliren des Gemenges kann man eine reichliche Portion von diesem letzteren Körper sammeln — jedoch nur bei nicht ganz reinem Borneen.

Eine vollkommene trockene und campherfreie Portion von Borneen wurde 15 Tage lang in Sauerstoff über Quecksilber ausgesetzt. Man entdeckte nach dieser Zeit nicht die geringste Spur von Campher darin. Ein von Borneol nicht freies Borneen enthält stets Sauerstoff, sehr sorgfältig rectificirtes aber giebt:

C	88,06	88,09	20 =	1500	88,23
H	11,88	11,84	32 =	200	11,77
	99,94	99,93		1700	100,00

Das spec. Gew. des Dampfes wurde gefunden = 4,60, die Rechnung giebt $\frac{18,678}{4}$ = 4,66.

Borneol nennt G. den von *Dryobalanops camphora* (Borneocampher, Sumatracampher) herkommenden festen Campher, auf dieselbe Weise, wie er den von demselben Baume, so wie vom Baldrian herkommenden flüssigen Kohlenwasserstoff Borneen genannt hat. Durch Aufnahme von $H_4 O_2$ wird Borneen zu Borneol und Pelouze hat bemerkt, dass das Borneol unter dem Einflusse der wasserfreien Phosphorsäure ebenfalls $H_4 O_2$ abtritt, um Kohlenwasserstoff zu werden. Ganz eben so ist das Cymen des Kümmelöls derselbe Kohlenwasserstoff, welcher nach Dumas bei Behandlung von Laurineencampher mit wasserfreier Phosphors. entsteht: $C_{20} H_{32} O_2 = C_{20} H_{28} + H_4 O_2$.

Die directe Aufnahme der Bestandtheile des Wassers durch das Borneen bei Anwesenheit von Feuchtigkeit beweist nicht, dass das

---

der Kälte operirt und wenn man nicht höchst concentrirte Salpetersäure anwendet. In diesem Falle ist die Wirkung so lebhaft und die Entwickelung der röthlichen Dämpfe so bedeutend, dass man, um eine Explosion zu vermeiden, nur mit kleinen Mengen der Substanz operiren darf. — Die von Pelouze untersuchten Substanzen sind offenbar dieselben, welche früher Martius und Ricker unter den Händen hatten (Centralbl. 1839 S. 86). M. und R. untersuchten nur das Oel; fanden es = $C_{20} H_{32} O$ und halten es daher für ein niedrigeres Oxyd desselben Radikals wie den Campher, worin Berzelius u. Liebig beistimmen. Den beigemischten festen Campher hielten alle für gewöhnlichen. Diese Ansicht ist jedoch nach den Versuchen von Pelouze und unserm Verf. unrichtig — das Oel ist sauerstofffrei und der Campher kein Oxyd desselben.

Digitized by Google

Borneol ein Hydrat ist, in dem Sinne, welchen man mit dieser Benennung verbindet. Denn man weiss aus den Versuchen von Delalande, dass der Laurineencampher selbst sich $H_4 O_2$ aneignet, um sich in eine eigenthümliche Säure umzuwandeln, in welcher blos die Hälfte des auf diese Weise aufgenommenen Wassers durch ein Metalloxyd ersetzt werden kann. Ja man hat sogar Unrecht, die direct durch Chlorwasserstoffgas und Kohlenwasserstoffe, wie das Terpentinöl u. s. w., erhaltenen Verbindungen als chlorwasserstoffsaure Salze zu betrachten, denn die von diesen letzteren Körpern aufgenommene Chlorwasserstoffsäure ist auch ganz in dem Producte versteckt, wie das Wasser in dem Borneol. Die Krystalle des Borneols sind klein, vollkommen durchsichtig, von einem Geruche nach gewöhnlichem Campher und Pfeffer zugleich, wie es Pelouze sehr gut ausdrückt. Es ist weniger flüchtig und schmilzt später als Laurineencampher, wodurch es sich von dem letztern völlig unterscheidet. Es wurde in sublimirtem Zustande analysirt, nachdem man es so sehr als möglich zwischen doppelten Lagen von Fliesspapier ausgedrückt hatte, um es von dem flüssigen Kohlenwasserstoffe zu befreien. Folgende beide Analysen wurden angestellt, die eine mit einem zufällig bei der Rectification des Borneens über schmelzendem Kali künstlich erhaltenen Producte, und die andere mit einer aus Borneen und einer weingeistigen Kalilauge bereiteten Probe.

C	77,68	77,59	20 =	1500,0	77,9
H	11,99	11,73	36 =	225,0	11,7
O	10,33	10,68	2 =	200,0	10,4
	100,00	100,00		1925,0	100,0

G. ist sehr geneigt zu glauben, dass der von Winckler in dem Cubebenöle beobachtete feste Campher, der von Aubergier analysirt wurde, gleichfalls nichts Anderes als Borneol ist.

Was nun die Bildung des Laurineencamphers aus Baldrianöl, Salbeiöl, Campheröl von Sumatra anlangt, so ist nun klar, dass dieselbe keiner directen Oxydation zugeschrieben werden kann, sondern überhaupt nur nach vorgängiger Bildung von Borneol eintritt; ein von Borneol freies Oel giebt keinen Laurineencampher, wohl aber das Borneol in jedem Falle bei Behandlung mit Salpetersäure, wie schon Pelouze nachwies. Der Verf. hat sich überdiess noch durch eine directe Analyse, welche C 78,3, H 10,8, O 10,9 gab, von der Identität des so erzeugten Laurineencamphers mit dem natürlichen überzeugte.

Als Körper der Campherreihe ergeben sich nun also:

Laurineencampher oder Camphol	$C_{20} H_{32} O_2$
Cymen (Cymenschwefelsäure)	$C_{20} H_{28}$
Borneol (Sumatracampher)	$C_{20} H_{36} O_2$
Borneen	$C_{20} H_{32}$
Camphersäure	$C_{20} H_{32} O_8$
Sogen. wasserfreie Camphersäure	$C_{20} H_{28} O_6$

Digitized by Google

Alle Glieder lassen sich durch Verlust oder Aufnahme von $H_4 O_2$ oder von H_4 oder von O_6 auseinander ableiten und enstehen in der That so. *(Journ. für prakt. Chem. XXVIII. S. 34—50.)*

Ueber Darstellung der Ueberchlorsäure, von Nativelle.

Bei der gewöhnlichen Darstellungsweise der Ueberchlorsäure durch Zersetzung des Kalisalzes mit verdünnter Schwefelsäure erhält man eine zwar als Reagens auf Kali brauchbare, aber sehr verdünnte Lösung der Säure und überhaupt nur einen kleinen Theil von der in dem Salze enthaltenen. Man beobachtet sehr leicht, dass die Zersetzung des überchlors. Kalis nicht eher beginnt, als bis durch längeres Kochen sich die Schwefels. concentrirt hat; im Anfange geht reines Wasser über; durch diese lange Erhitzung wird aber schon ein Theil des überchlorsauren Kalis in Sauerstoff und chlors. Kali zerlegt und durch die Zersetzung des letztern entsteht wieder Sauerstoff und Chloroxyd oder Chlorgas, welche Gase in der That während der ganzen Operation sich entwickeln. Und dennoch findet man zuletzt einen ziemlichen Antheil unzersetzten überchlors. Kalis in der Retorte. Um also mit dem möglichst geringen Verluste die Ueberchlors. darzustellen, kommt es nur darauf an, die Zersetzung des Kalisalzes so schnell zu bewirken, dass durch Einwirkung der Hitze keine grosse Zersetzung entstehen kann. Diess wird erreicht durch Anwendung concentrirter Schwefelsäure.

Man bringe in eine Glasretorte 500 Th. überchlors., von chlorsaurem Salze möglichst freien Kalis in Pulvergestalt, setze dazu 1000 Theile salpetersäurefreier Schwefels. von 66° und nur 100 Th. dest. Wasser. Würde man das Wasser ganz weglassen, so erhielte man feste krystallisirte Ueberchlorsäure. Die Retorte wird durch ein ziemlich langes Rohr mit der kaltgehaltenen tubulirten Vorlage verbunden. Als Lutum darf keine organische Substanz angewendet werden, da durch diese die Dämpfe der Ueberchlors. unter Detonation zersetzt werden. Man wählt am besten gut in einander passende, schon ohne Kitt dicht schliessende Theile. Man erhitzt nun vorsichtig. Das überchlors. Salz löst sich auf und bald fängt an Ueberchlors. überzugehen; zu starke Erhitzung würde zu viel Schwefelsäure mit überreissen; man muss daher die Erhitzung nie bis zum Kochen steigen lassen. Die Ueberchlors. destillirt schon bei 140°. Sobald der Inhalt der Retorte ganz farblos und klar geworden ist, die Tropfen nur noch ganz langsam sich folgen, und die Temp. der Retorte beinahe den Siedepunkt der Schwefels. erreicht hat, bricht man ab. Im Mittel wird dann die Vorlage 300 Theile einer Flüssigkeit von 45° B. enthalten, doch steigt die Quantität und Dichtigkeit des Destillats, wenn durch geringere Vorsicht mehr Schwefels. übergegangen ist.

Das Destillat wird nun zuerst zu Abscheidung der kleinen Chlorquantität mit etwas schwefels. Silberoxyd geschüttelt, filtrirt und in

Digitized by Google

einer Schale mit frisch gefälltem, gut ausgewaschenem kohlens. Baryt versetzt, bis alle Schwefels. gefällt ist und etwas überchlors. Baryt sich bildet. Das Filtrat enthält nur noch Ueberchlorsäure und kleine Mengen von überchlors. Baryt und überchlors. Silberoxyd. Man destillirt es nun bei gelinder Wärme mit ähnlicher Vorsicht, wie das erste Mal; dabei wird das zuerst übergehende reine Wasser beseitigt, und die Vorlage erst angefügt, wenn das Uebergehende sauer reagirt. Je langsamer man destillirt, desto concentrirter fällt die S. aus. Im Sommer kühle man die Vorlage durch Eiswasser. Man destillirt fast bis zur Trockne, ohne doch das überchlors. Silber und den überchlors. Baryt zu zersetzen. Man erhält so aus 500 Theilen überchlors. Kalis 150 Th. einer concentrirten öligen Ueberchlorsäure von 60—65° B. (*J. de Pharm.* 1842. *p.* 498—502.)

Ueber die Zusammensetzung des Chinins, Cinchonins, Strychnins, Piperins und Codeins, von Gerhardt.

Der Verf. hat eine Wiederholung der Analysen dieser Körper nicht für überflüssig gehalten. Die Resultate führten ihn für Chinin und Cinchonin zu einer Bestätigung der Regnault'schen Formeln; gegen die Halbirung der Chininformel mit Liebig erklärt sich G., vorzüglich wegen der Chinoleinbildung, auf die wir nachher zurückkommen; für Strychnin gelangt G. zu der Formel $C_{44}\ H_{48}\ N_4\ O_4$, welche nur sehr wenig von Regnault abweicht; für Piperin werden die Resultate von Regnault und von Varrentrapp und Will bestätigt; für Codein findet G. dagegen $C_{36}\ H_{46}\ N_2\ O_6$. Alle Verbrennungen wurden im Sauerstoffstrome vorgenommen, die Stickstoffbestimmungen nach der Methode von Varrentrapp und Will, die der Verf. für zuverlässig genug hält*.

Chinin. Der Niederschlag, welchen man erhält, wenn man eine salzsaure Chininlösung mit Platinchlorid fällt, wird bekanntlich bald krystallinisch. Man pflegt ihn für wasserfrei zu halten, da er bei 100° nicht an Gewicht verliert. Bei 140° verliert er aber 2,37 p. c. Ein eben so wenig wasserfreies Salz erhält man dagegen, wenn man ätherische Chininlösung mit Salzsäure übersättigt und durch Platinchlorid fällt. Das bei 100° getrocknete Salz gab bei 150° noch 2,4 p. c. Wasser ab. Die Analysen gaben folgende Resultate für das bei 100° getrocknete Salz:

C	31,34	31,34	40 =	3000,0	31,68
H	3,98	4,00	56 =	350,0	3,69
N	3,40		4 =	350,0	3,69
Cl	29,49		12 =	2700,0**	28,52

* Man vergl. die im nächsten Stücke mitzutheilende Abhandlung v. Will.

** Der Verf. bedient sich des Atomgewichts 225 für Chlor. Man wird bald sehen, dass dieses unrichtig ist. Marignac selbst hat diese Zahl schon widerrufen, wie unseren Lesern bekannt ist.

Digitized by Google

Pt	26,04	26,51	2 = 2467,0	26,05
O	—	—	6 = 600,0	
			9467,0	

also $= C_{40} H_{48} N_4 O_4 + 2 (H_2 Cl_2, Pt Cl_4) + 2$ aq. Das Atomgewicht des trocknen Salzes wäre 9242,0.

Cinchonin. Der Verf. fand im krystall. Cinchonin 77,63 C, 7,99 H, was ganz gut mit der REGNAULT'schen Formel $C_{40} H_{48} N_4 O_2$ übereinstimmt.

Strychnin. Reines, krystallisirtes (bei 100° völlig wasserfreies) Strychnin gab:

C	75,66		44 = 3300,0	75,86
H	6,83	6,98	48 = 300,0	6,89
N	8,10	8,01	4 = 350,0	8,04
O			4 = 400,0	9,21
			4350,0	100,00

Das in Nadeln krystallisirte salzsaure Strychnin enthält 4,84 p. c. Wasser, die es erst bei 130° abgiebt.

Die Elementaranalyse gab:

C	65,08	44 = 3300,0	65,50
H	6,94	54 = 337,5	6,70
N		4 = 350,0	6,95
O		6 = 600,0	11,92
Cl		2 = 450,0	8,93
		5037,5	100,00

also $C_{44} H_{48} N_4 O_4, H_2 Cl_2 + 2$ aq.

Das Platindoppelsalz ist bei 100° wasserfrei, es enthält:

C	47,43	47,34	44 = 3300,0	47,50
H	4,56	4,50	50 = 312,5	4,50
N			4 = 350,0	5,04
O			4 = 400,0	5,77
Cl			6 = 1350,0	19,43
Pt	17,85		1 = 1233,5	17,76
			6946,0	100,00

Piperin: Das krystallisirte Piperin enthält:

C	71,52		34 = 2550,0	71,5
H	6,66	6,70	38 = 237,5	6,6
N	4,79	4,84	2 = 175,0	4,9
O			6 = 600,0	17,0
			3562,5	100,0

Codein: Das krystallis. Codein enthält nach REGNAULT, wenn man dessen Analysen richtig berechnet:

C	73,30	72,93	36 = 2700,0	72,3
H	7,19	7,23	42 = 262,5	7,0
N	4,89		2 = 175,0	4,7
O			6 = 600,0	16,0
			3737,5	100,0

Digitized by Google

Dagegen gaben dem Verfasser zwei Analysen mit vollkommen reinen Codeinkrystallen:

C	67,77	67,87	36 = 2700,0	68,1
H	2,59	7,33	46 = 287,5	7,3
N			2 = 175,0	4,4
O			8 = 800,0	20,2
			3962,5	100,0

Da nun nach Robiquet das krystall. Codein 6,5 p. c. Wasser enthält, so ist das Codein = C_{36} H_{42} N_2 O_6. + 2aq; das Atomgewicht des trocknen Codeins = 3737,5 und der berechnete Wassergehalt des krystallisirten 6 p. c.

Die Formeln Regnault's für Narcotin und Morphin sind dem Verf. verdächtig, erstere, weil sie eine ungerade Anzahl Sauerstoffatome enthält (C_{44} H_{46} N_2 O_{15}), die andere wegen der ungeraden Kohlenstoffatome (C_{35} H_{40} N_2 O_6). (*Journ. für prakt. Chem. XXVIII. p.* 66—84.)

Ueber das Chinolein und die Einwirkung des Kalis auf die Alkaloide überhaupt, von Gerhardt.

Das Chinolein ist ein dem Anilin und Nicotin ähnliches sauerstofffreies Alkaloid = C_{36} H_{40} N_4, welches sich durch Einwirkung des Kalis auf alle Alkaloide zu bilden scheint, die bereits Kohlenstoff und Stickstoff in dieser oder einer grössern Anzahl von Atomen enthalten; Piperin und Codein geben daher kein Chinolein, wie schon die Formeln zeigen.

Wenn man Chinin in einer Retorte mit einer Kalilauge erhitzt, die concentrirt genug ist, um beim Erkalten zu erstarren, so geht eine milchige Flüssigkeit über, die ein gelbliches Oel suspendirt enthält. Diese zeigt eine starke alkalische Reaction und besitzt den Geruch der St. Ignatiusbohnen. Sie löst sich leicht und ohne Rückstand in allen Säuren auf. Man erhält noch mehr davon, wenn man das Kali schmelzen lässt. Aber alsdann färbt sich, je nachdem die Masse ihr Wasser verliert, das Product, denn es destillirt für sich nicht über, ohne sich zu verändern. Es entwickelt sich bei dieser Reaction Wasserstoffgas. Der Rückstand wird schwarz, wenn man nicht das Wasser, in dem Maasse, dass es verdampft, ersetzt, und alsdann bemerkt man auch die Bildung von ein wenig Ammoniak. Dieses letztere Product ist indessen nur zufällig, denn man kann es vermeiden, wenn man die Hitze mässigt und die Masse im feuchten Zustande erhält. — Cinchonin erleidet ganz dieselbe Reaction, giebt aber das Chinolein noch leichter und reiner, als Chinin. — Wenn man Strychnin der Einwirkung des schmelzenden Kalis unterwirft, so erhält man zwar eine Chinolein enthaltende Flüssigkeit, aber die Menge derselben ist bei gleicher Menge von angewandter

Digitized by Google

Substanz nicht so beträchtlich wie mit dem Chinin und besonders mit dem Cinchonin. Der Rückstand verkohlt sich bald und giebt alsdann nichts Bestimmtes mehr. Das Strychnin, wie die anderen Alkaloide, wird in den ersten Momenten der Reaction des Kalis roth. Letzteres greift dasselbe aber nicht so leicht an wie das Chinin, und die alkalischen Dämpfe erscheinen nur, wenn das Kali in Fluss gerathen ist. Wenn man vor dem Erscheinen der Dämpfe die rothe Masse in siedendem Wasser auflöst, so bleibt ein wenig Strychnin unlöslich zurück, während die Säuren aus der Auflösung reichliche gelbe Flocken fällen. Diese Flocken scheinen eine besondere Säure auszumachen. Sie sind unlöslich in Aether, in Wasser und in kaltem Alkohol. In der Wärme lösen sie sich in dem letztern Lösungsmittel auf und setzen sich beim Erkalten darin ab. Die weingeistige Lösung wird nach und nach an der Luft roth, und die Flocken, die aus ihr niederfallen, besitzen alsdann ein intensives Roth. Wenn man das erhaltene rothe Kalisalz durch eine Säure übersättigt, so bemerkt man einen der Indigküpe ähnlichen Geruch. — Behandelt man Piperin mit schmelzendem Kali, so färbt sich die Masse unter Entwickelung von Wasserstoff, so wie von Ammoniak, und es bildet sich ein Kalisalz, woraus Mineralsäuren braune Flocken niederschlagen. Die letzteren geben beim Erhitzen eine geringe Menge einer sublimirten Verbindung in farblosen langen Nadeln, indem sie zugleich einen sehr beträchtlichen Rückstand von Kohle lassen. Beim Destilliren des Gemenges von Kali und Piperin entwickelt das Gemenge, wenn es in Fluss kommt, anfangs einen geringen Pfeffergeruch. Es geht nachher ein milchiges Wasser über und bei einem stärkern Erhitzen entwickelt sich Wasserstoffgas, so dass die Masse sich aufbläht. Gegen das Ende hin bemerkt man eine Ammoniakentwickelung. Der in Wasser aufgelöste Rückstand giebt eine braune Lösung, so wie eine unlösliche Portion. Die mit Chlorwasserstoffsäure gesättigte Lösung liefert braune Flocken. Das milchige Wasser klärt sich durch einen Ueberschuss von Säure nicht, wie diess bei der Zersetzung des Chinins und Cinchonins der Fall ist, wenn es sich in Chinolein umwandelt. — Codein giebt auch kein Chinolein.

Zu Darstellung des Chinoleins ist nun folgendes Verfahren das beste: Man bringt zuerst einige Stücken Aetzkali in eine tubulirte Retorte und lässt sie schmelzen. Nachher, nachdem man ein wenig gepulvertes Cinchonin hineingebracht hat, erhitzt man noch mehr, bis das Alkaloid braun wird, sich in Folge einer Wasserstoffentwickelung etwas bläht und endlich scharfe Dämpfe entwickelt, welche sich in dem Recipienten mit Wasser condensiren. Je nachdem sie ankommen, vermindert sich der oben auf dem Kali schwimmende Rückstand. Indessen verschwindet er nicht völlig, denn das Product der Reaction verändert sich durch die Hitze ein wenig. Es ist vortheilhaft, nicht zu viel Cinchonin auf einmal anzuwenden, sondern es allmälig zuzusetzen. Man erhält so ein milchiges Wasser, in dessen unterem Theile sich ein etwas gelbliches farbloses Oel befindet. Dieses Oel ist das Chinolein. Es entwickelt sich während der Reaction kein Am-

Digitized by Google

moniak. Man kann das milchige Wasser rectificiren, wenn das darin befindliche Product zu gefärbt ist, was bei Anwendung von Cinchonin nicht Statt findet.

Das Chinolein besitzt einen charakteristischen Geruch, welcher an den der St. Ignatiusbohnen erinnert und der so deutlich ist, dass er ein gutes Mittel darbietet, zu erkennen, ob sich bei einer Reaction Chinolein entwickelt. So bemerkt man denselben z. B. bei der trocknen Destillation von Chinin. Er ist alsdann blos mit einem Ammoniakgeruche gemischt, und die Reaction ist nicht bestimmt.

Es ist schwerer als Wasser. Es löst sich darin in geringer Menge auf und macht es bei grösserem Zusatze milchig. Säuren, selbst Essigsäure und andere Pflanzensäuren, klären die Lösung und lösen das Chinolein völlig auf. Letzteres verändert alsdann seinen Geruch und nimmt beim Sättigen der Säuren den Geruch von Pflanzensaft an. Indessen zeigen seine Salze, sobald sie krystallisirt sind und wieder aufgelöst werden, keinen Geruch. Das Chinolein ist äusserst scharf und bitter. Seine Salze besitzen auch viel Bitterkeit. In geringer Dosis scheint es keine giftigen Eigenschaften zu besitzen.

Die wässrige Auflösung des Chinoleins färbt das rothe Lakmuspapier stark blau und zeigt den diesem Alkaloid eigenthümlichen Geruch. Es fällt nicht das salpetersaure Eisenoxyd, das schwefelsaure Kupferoxyd, noch auch das essigsaure Bleioxyd. Andererseits fallt es das salpetersaure Silberoxyd, so wie das Quecksilberchlorid, das Goldchlorid und Platinchlorid weiss. Die chlorwasserstoffsaure Lösung des Chinoleins erzeugt gleichfalls in der Auflösung dieser Chlorüre Niederschläge. Chromsäure giebt einen gelben und krystallinischen Niederschlag. Jodtinctur und Bromtinctur färben die milchige Auflösung des Chinoleins braunroth.

Das Ch. bildet sehr bestimmte und krystallisirbare Salze. Wird es aus seinen Verbindungen durch ein Mineralalkali abgeschieden, so erscheint es wieder mit seinem eigenthümlichen Geruche. Das schwefelsaure Salz bildet schöne weisse und strahlige Krystalle, die in Wasser und Alkohol sehr löslich sind. Das chlorwasserstoffsaure Salz krystallisirt in feinen Nadeln. Das salpetersaure Salz auch. Hat man nicht viel Chinolein, so ist es sehr vortheilhaft, dasselbe mit Platinchlorid zu verbinden, denn dieses Product lässt sich von allen Chinoleinsalzen am leichtesten bereiten und reinigen.

Das Chinolein kann nur mit Wasser rectificirt werden, sonst verändert es sich beträchtlich. Daher gehen, wenn man es allein zu destilliren versucht, die ersten Tropfen der Flüssigkeit fast farblos über, weil sie von den zuerst sich entwickelnden Wasserdämpfen mit fortgerissen werden. Dieses Verhalten ist allen stickstoffhaltigen oder sauerstoffhaltigen organischen Substanzen gemein, welche ein sehr hohes Aequivalent besitzen.

Das Chinolein ist sehr löslich in Alkohol, Aether und den ätherischen Oelen.

Digitized by Google

Platinchlorid-Chinolein. Das Chinolein löst sich in Chlorwasserstoffsäure unter Entwickelung eines Geruches nach Pflanzensaft auf. Platinchlorid bewirkt in der Auflösung die Bildung von reichlichen gelben Flocken. Diese sind in kaltem Wasser und in Alkohol fast unlöslich, sie lösen sich aber in siedendem Wasser auf und setzen sich darin beim Erkalten in krystallinischem Zustande ab. Wenn die chlorwasserstoffsaure Auflösung nur sehr wenig Chinolein enthält, oder wenn sie sehr wenig verdünnt ist, so bildet sich der Niederschlag nicht sogleich, sondern bis zum folgenden Tage bilden sich sehr schöne gelbe Nadeln, welche aus demselben Salze bestehen. Wenn man rohes Chinolein anwendet, so wie es mit dem Chinin erhalten wird, so bleiben beim Auflösen des gelben Niederschlages in siedendem Wasser alle Unreinigkeiten auf dem Filter zurück. Eine zweite Krystallisation reicht hin, um es ganz rein zu erhalten. Die Reinheit des Salzes lässt sich erkennen, wenn es, indem es sich beim Erkalten des siedenden Wassers absetzt, sogleich im krystallinischen Zustande zu Boden fällt und die darüber stehende Flüssigkeit klar bleibt. Das bei 100° getrocknete Salz besteht aus:

C	32,99	32,46	32,51	38 =	2850,0	32,98
H	3,14	3,14	3,28	44 =	275,0	3,18
N	4,42			4 =	350,0	4,06
Cl				12 =	2700,0	31,24
Pt	27,80	27,58	28,08	2 =	2466,0	28,54
					8641,0	100,00

Das Chinolein ist also sauerstofffrei, = C_{38} H_{44} N_4, enthält in 100 Theilen 82,6 C, 7,25 H und 10,05 O, und sein Atomgewicht ist = 3450. Es entsteht aus dem Chinin durch Verlust von C_2 O_4 und H_8, aus dem Cinchonin durch Verlust von C_2 O_4 und H_{12}, und Aufnahme von H_4 O_2, endlich aus dem Strychnin durch Verlust von 3 C_2 O_4 und H_2, und Aufnahme von 4 H_4 O_2. Die Kohlensäure bleibt in allen Fällen am Kali zurück, der Wasserstoff entwickelt sich. Vielleicht ist der Wasserstoff nur secundär; die Alkaloide gehen erst W. ab und nachher verbindet sich der Sauerstoff des Hydratwassers aus dem Kali mit einem Theile ihres Kohlenstoffs, während H frei wird. *(Journ. für prakt. Chem, XXVIII. p. 61—85.)*

Kleinere Mittheilungen.

Verhalten des Strychnins und Brucins zu Salpetersäure, nach Gerhardt. Bekanntlich färbt sich das reine Strychnin durch Salpetersäure nicht. Wenn man aber diese Säure im Ueberschusse zusetzt, und man stellt das Gemenge 24 Stunden hin, so nimmt es eine Pistazienfarbe an, und Wasser fällt alsdann aus der concentrirten Auflösung desselben ein schwefelgelbes Pulver. Dieses Pulver löst sich in vielem Wasser mit einer gelben Farbe auf. Das Brucin färbt sich sogleich beim Zusammentreffen mit Salpetersäure dunkelroth. Es bildet sich alsdann ein rothgelber Körper, welcher

Digitized by Google

hinsichtlich seiner chemischen Charaktere dem von dem Strychnin gegebenen Körper ähnlich ist. Daher zersetzt er sich, wenn man ihn in einer kleinen Röhre erhitzt, plötzlich, ohne zu detoniren, und explodirt ohne Geräusch. Diese beiden Körper lösen sich in siedendem Kali auf und nehmen alsdann eine dunkle Farbe an. Sie enthalten offenbar die Bestandtheile des Dampfes der salpetrigen Säure. (*J. f. pr. Chem. XXVIII. p.* 73—74.)

Verhalten des Piperins zu Chromsäure u. Brom nach Gerhardt. Bei Behandlung mit doppeltchromsaurem Kali und Schwefelsäure entwickelt das Piperin viel Kohlens., während zugleich eine etwas saure und das salpetersaure Silberoxyd in der Wärme reducirende wässrige Flüssigkeit überdestillirt. Der Rückstand riecht ein wenig nach bittern Mandeln. Zur Trockne abgedampft, darauf in Alkohol und Wasser aufgelöst und nachher in Wasser, liess der Rückstand einen grünlichen Extractivstoff, der kein Anzeichen von Krystallisation gab. Brom wandelt das Piperin in ein eigenthümliches Product um, das G. nicht krystallisirt erhalten konnte. (*J. f. pr. Ch. XXVIII. p.* 82.)

Rochen-Leberthran. Auf eine in Betreff des Rochen-Leberthrans nach Amsterdam geschehene Anfrage erhielt man von einem dortigen achtbaren Hause folgende Antwort: „Wir haben uns mehrseitig darnach erkundigt, er ist hier aber weder im Gebrauch, noch zu haben. Es wird hier zwar bisweilen wohl eine Sorte Thran angebracht, den die Norweger Rochen-Thran nennen, weil er aus dem Rogen, der Leber und den übrigen Eingeweiden der Stockfische bereitet wird, also bei Weitem nicht so rein ist, wie gewöhnlicher, blos aus der Leber verfertigter Thran und also immer 1 f. à $1^1/_2$ f. pr. Tonne billiger verkauft wird. Aus der Leber des *Raja* oder Rochen bereiteter Thran ist hier aber noch nicht vorgekommen." — Die Redaction hat sich brieflich an Herrn Professor Preisser in Rouen gewendet und um nähere Auskunft über die commerciellen Verhältnisse dieser Leberthransorte gebeten; sie hofft daher bald befriedigende Auskunft geben zu können.

Neue Methode, den Indig zu sublimiren. Taylor mengt pulverisirten Indig mit der Hälfte seines Gewichts Gyps (*plaster of Paris*), macht das Ganze mit Wasser zu einem Brei an, den er $^1/_4$ Zoll hoch auf einer Eisenplatte ausbreitet und bei mässiger Wärme trocknen lässt. Nun wird die Platte durch eine Spirituslampe erhitzt; sogleich erscheinen übelriechende Dämpfe von purpurrother Farbe, die sich auf der Oberfläche zu einer sammetartigen Schicht kupferglänzender Kryställchen condensiren, welche nach Beendigung des Processes und vollständiger Erkaltung leicht abgenommen werden kann. Sie beträgt 15—17 p. c. vom angewendeten Indig. Das Product ist rein genug, um nach Abwaschung mit Aether und Alkohol für die Elementaranalyse tauglich zu sein. — Die beste Form des ausgebreiteten Gemenges ist die eines 2 Zoll breiten Streifens, unter dem man die Lampe von einem Ende nach dem andern fortschiebt. Sollte der Indig Feuer fangen, so ist er sogleich mit einem Tropfen Wasser zu löschen. (*Chemical Gazette No.* 5.)

Berberin. Nach Edw. Solly enthalten die indischen Berberisarten nahe eben so viel Berberin, als die deutsche Art — nämlich ungefähr 17 p. c.

Digitized by Google

in der Wurzel (sonst findet sich der Farbstoff nur in der Nähe der Rinde) und man kann damit fast noch besser das Leder gelb färben. Bei der grossen Häufigkeit der Berberisarten im nördlichen Indien und bei der Geschicklichkeit der Indier in der Bereitung von Extracten wäre es vielleicht zweckmässig, indisches Berberis-Extract als Farbstoff in den Handel zu bringen. (*Chemical Gazette No.* 5.)

Aequivalente von Stickstoff, Phosphor, Arsenik und Antimon. Bekanntlich hat Binkau schon vorgeschlagen, das Stickstoffäquivalent durch 3 zu theilen. Graham stimmt diesem Vorschlage bei und will ihn auch auf Phosphor, Arsenik und Antimon ausgedehnt wissen. — Salpeters. Kali und doppelt chroms. Kali erzeugen bei ihrer Auflösung dieselbe Depression der Temperatur, müssen also nach Gr. eine gleiche Anzahl einfacher Atome enthalten; ist daher letzteres = KO, $Cr_2 O_6$, so muss ersteres = KO, $N_3 O_5$ sein. — Eben so ist die Temperaturerniedrigung bei der Auflösung dieselbe für saures phosphors. Kali, saures arseniks. Kali und dreifach chromsaures Kali, alle drei müssen daher 14 einfache Atome enthalten: KaO, $Cr_3 O_9$ — KO, $P_3 O_5$, $2\,HO$ — KO, $As_3 O_5$, $2\,HO$. (*Chemical Gazette No.* 6.)

Eucalyptuszucker. Mehrere Arten von *Eucalyptus* auf van Diemensland liefern nach Johnston eine Art *Manna in Lacrymis* in bedeutender Menge. Diese Substanz, von der noch ungewiss ist, ob sie freiwillig oder in Folge eines Insectenstiches ausfliesst, ist weich, undurchsichtig, gelblich, weniger süss als Rohrzucker, giebt an Aether etwas Wachs ab, ist in Alkohol bis auf einen kleinen Rückstand von Gummi und in Wasser fast vollständig löslich. Aus der heissen alkoholischen Lösung krystallisirt der Zucker in strahlig gruppirten Prismen. Die Krystalle haben die Zusammensetzung des Traubenzuckers = $C_{24} H_{28} O_{28}$. Bei 200—212° schmilzt der Zucker; vorsichtig bis 180° erhitzt und 2—3 Stunden lang so erhalten verliert er 7 Aeq. Wasser ohne Zersetzung und das trockne Pulver kann dann bis 300° erhitzt werden, ohne eine andere Veränderung, als einfache Schmelzung. Bei der Verbindung mit Bleioxyd werden sogar neun Aequiv. Wasser abgeschieden. Die Bleiverbindung ist durch heisses Wasser zersetzbar. (*Chem. Gaz. No.* 6.)

Darstellung des Palladiums in Brasilien. Nach Cock wird der palladiumhaltige Goldstaub in Brasilien zuerst mit Silber zusammengeschmolzen und granulirt, die Legirung wird dann mit Salpetersäure behandelt, wobei das Gold rein zurückbleibt. Aus der Lösung wird das Silber durch Chlornatrium gefällt und dann die übrigen Metalle durch Zink. Das auf die letztere Art erhaltene schwarze Pulver wird wieder in Salpetersäure gelöst und die Lösung durch Ammoniak in Ueberschuss gefällt, wobei alle Metalle als Oxyde niederfallen, Palladium und Kupfer aber wieder in Auflösung gehen. Die ammoniakalische Flüssigkeit wird durch Salzsäure zersetzt, wobei Chlorpalladium-Ammonium als gelbes krystallinisches Pulver niederfällt, das Kupfer aber gelöst bleibt. Das Palladiumdoppelsalz wird hierauf in der Rothglühhitze zersetzt. (*Chem. Gaz. No.* 7.)

Digitized by Google

Anzeiger.

Die Gebühren für die Zeile oder deren Raum sind 2 Ngr. — Alle angezeigten Bücher sind durch *Leopold Voss* in *Leipzig* zu beziehen.

In unterzeichneter Verlagsbuchhandlung ist so eben erschienen, und in allen Buchhandlungen Deutschlands (inclusive Oesterreichs) der Schweiz etc. zu haben:

Dr. Dieterich, G. L.,

BRIEFE

über die zwanzigste Versammlung deutscher Naturforscher und Aerzte zu Mainz,

sowie über seine Hin- und Rückfahrt.

8. geh. 1 fl. 48 kr. oder 1 Thlr. 3 gGr.

Ein Gemälde voll Leben und heiterer Laune. Dem, der der Versammlung beiwohnte, eine freundliche Erinnerung, dem, der nicht dabei war, ein getreuer Bericht über alles, was die diesjährige so ausgezeichnete Versammlung im Gebiete der Naturforschung und Medicin Neues zu Tage förderte.

Landshut, im December 1842.

v. Vogel'sche Verlagsbuchhandlung.

Bei *Eduard Anton* in *Halle* ist so eben erschienen und in allen Buchhandlungen zu haben:

Taschenberg, E., Dr. Handbuch der botanischen Kunstsprache, systematisch bearbeitet. Mit lateinischem und deutschem Register und mit zwei Kupfertafeln. gr. 8. geh. 22½ Sgr. (18 gGr.)

Den Freunden der Botanik, und besonders den Anfängern unter ihnen, dürfte dies Buch nicht unwillkommen sein. Wünschenswerthe Gedrängtheit bei zweckmässigster Uebersichtlichkeit und möglichster Genauigkeit u. Schärfe der Bestimmungen machte sich der Herr Verf. zur Pflicht. Es bildet dies Buch eben sowohl einen einleitenden Cursus in die Botanik, als es auch zum Nachschlagen und zur Erlernung von Anfertigung vollständiger und richtiger Beschreibungen dient.

Apotheken-Verkauf.

Eine bedeutende, in einer ansehnlichen Stadt Preussens in höchst romantischer Umgegend belegene privilegirte Apotheke, zu deren käuflicher Uebernahme eine Anzahlung von circa 16000 Rt. erforderlich ist, soll verkauft werden.

Erfurt, im Februar 1843

Der Apotheker ***Eduard Gressler.***

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Hirschfeld.

Digitized by Google

Pharmaceutisches

Central Blatt.

15. März 1843. № 11.

Redaction: *Dr.* A. Weinlig.

INHALT. Will, über Reiset's Bemerkungen gegen die neue Methode der Stickstoffbestimmung, und über angebliche Ammoniakbildungen auf Kosten des atmosphärischen Stickstoffs überhaupt. — Ueber Salicin und die Beziehungen zwischen Salicylreihe, Phenreihe und Indigreihe, von Gerhardt. — Versuche über das Pepsin, von A. Vogel jun. — Ueber Pfeiffer's Prophylacticum gegen Syphilis, von Dr. Dieterich. — Ueber Darstellung und Eigenschaften des Solanins, von Wackenroder.

KL. MITTH. Verhalten der *Magnesia carbonica* zu *Infusum Arnicae*. — Analyse der Ameisenlarven. — *Liq. ferri oxyd. acetici*. — *Gratiola officinalis*. — Picrotoxin. — Eisenwasserstoff.

Will, über Reiset's Bemerkungen gegen die neue Methode der Stickstoffbestimmung, und über angebliche Ammoniakbildungen auf Kosten des atmosphärischen Stickstoffs überhaupt.

Die Abhandlung von Reiset über die angeblichen Fehlerquellen der Stickstoffbestimmung nach Varrentrapp und Will haben wir im vorigen Jahrgange S. 886 mitgetheilt.

In Bezug auf die erste Fehlerquelle stellte Will folgende Versuche an: Käuflicher Candiszucker gab unter Anwendung von ungeglühtem Natronkalk 0,07 p. c. Stickstoff, reine Talgsäure 0,00028 p. c., mit Schwefelsäure ausgewaschene Erbsenstärke 0,00071 p. c. Letztere wurde der trocknen Destillation unterworfen, das Destillat mit etwas Salzsäure eingedampft, mit Platinchlorid versetzt u. s. w. Man erhielt jetzt 0,0006 p. c. Stickstoff, so dass also das Ammoniak grösstentheils schon in der Stärke vorhanden gewesen ist. — Unter Anwendung von frisch geglühtem Natronkalk gab reine Talgsäure keine Spur Ammoniak, metall. gepulv. Zinn nur eine unwägbare Spur.

In den folgenden Versuchen wurde während der successiven Oxydation der Materie durch das Alkalihydrat entweder ein Strom atmosphärischer Luft oder Stickgas durch die Röhre geleitet. Sowohl die atmosphärische Luft, wie auch das Stickgas, waren durch Schwe-

Digitized by Google

felsäure getrocknet, die man durch Erhitzen mit Eisenvitriol von Stickoxyd befreit hatte. Das Volum der durchgeleiteten Luft betrug meistens 3000—4000 Cubikcentimeter und die Verbrennung wurde, bei den 2—3 Stunden dauernden Versuchen, vom vorderen Ende der Röhre nach hinten so geleitet, dass in jedem Zeitmomente die Bedingungen zur Ammoniakbildung gegeben waren.

4000 Grm. vollkommen reiner, umkrystallisirter Zucker, mit einer grossen Menge Natronkalk in einer 2½ Schuh langen Röhre unter Hinüberleiten von Luft geglüht, gab keine Spur von Platinsalmiak. — 20 Grm. gewöhnliches, gepulvertes metallisches Zinn lieferten, auf gleiche Weise mit Natronkalk oxydirt, eine unwägbare Menge eines gelblichen Pulvers. Dass das Zinn hierbei auf Kosten des Alkalihydrats oxydirt wurde, zeigte die ununterbrochene Wasserstoffentwicklung. — 4,300 Grm. umkrystallisirter Zucker wurden nach und nach durch den Tubulus in eine Retorte gebracht, in der sich schmelzendes Natronhydrat befand und deren Hals schief aufwärts stand. An dem mit der Retorte verbundenen Absorptionsapparate war ein Aspirator angebracht, so dass die sich bildenden gasförmigen Producte, dem Luftstrome folgend, die Salzsäure passiren mussten. Es wurde nur eine äusserst geringe Spur von Platinsalmiak erhalten. — Der nämliche Versuch mit Zinn, Zink, reinem metallischem Eisen wiederholt, lieferte immer Platinsalmiak, jedoch so unbedeutende Spuren, dass in den meisten Fällen die Wägung unterlassen werden musste. — Wurde statt Natronhydrat Kalihydrat genommen, so erhielt man immer Kaliumplatinchlorid, indem durch die stürmische Wasserstoffentwicklung Theilchen des Alkalis bis in die Salzsäure mit fortgerissen werden.

In einem anderen Versuche wurden 20 Grm. metallisches Zinn mit frisch geschmolzenem Natronhydrat in einer schwach Uförmig gebogenen Röhre unter Hinüberleiten von athmosphärischer Luft zum Schmelzen erhitzt, so dass während der ganzen Dauer der Operation immer neue Quantitäten Luft mit dem freiwerdenden Wasserstoffe in Berührung kamen. Man erhielt so 0,008 Platinsalmiak = 0,00057 Stickstoff. — Ein Versuch mit Stickgas, statt der atmosphärischen Luft, gab ein ganz gleiches Resultat, nämlich 0,007 Platinsalmiak.

Diese Versuche zeigen, dass das Stickgas der Atmosphäre sich mit Wasserstoff in *statu nascenti* keineswegs zu Ammoniak verbinden kann. Die in den meisten Fällen erhaltene, äusserst geringe Quantität von Ammoniak musste demnach eine andere Quelle haben, die aber, wie es schien, äusserst schwierig auszuschliessen ist. Es gelang diess indessen auf folgende Weise: Man schmolz Natronhydrat im Silbertiegel, bis es ruhig floss und mischte alsdann eine geringe Menge reines Eisen (aus Oxyd mittels Wasserstoff reducirt) hinzu. Dieses oxydirte sich darin leicht unter Wasserstoffentwickelung. Es wurde in eine vollkommen reine, vorher erhitzte Silberschale ausgegossen, nach dem Erkalten in letzterer in Stücke zerschlagen, in eine vorher geglühte, schwach gebogene, ½ Zoll weite Röhre von schwerschmelzbarem Glase gebracht und sogleich 4—5 Grm. reines,

Digitized by Google

mittels Wasserstoff reducirtes Eisen hineingeschüttet. Die Röhre wurde nun durch untergelegte Kohlen erwärmt und Stickgas oder Luft hinübergeleitet. Die anfangs durchströmende Luft zeigte meistens einen äusserst geringen Ammoniakgehalt gegen feuchtes Dahlienpapier oder einen mit verdünnter Salzsäure befeuchteten Stab. Diese Ammoniakentwickelung war aber nur kurze Zeit bemerkbar und hörte immer auf, bevor die Oxydation des Eisens unter Wasserstoffentwickelung anfing. Wenn diese eintrat, legte man den Absorptionsapparat vor und hielt das Alkali im Schmelzen, bis alles Metall oxydirt war. Man bekam alsdann bei genauer Beachtung dieser Vorsichtsmaassregeln niemals Platinsalmiak. — Den nämlichen Versuch wiederholte man mit gleichem Resultate mit vollkommen reinem, krystallisirtem Zinn, wie man es leicht erhält, wenn man einen polirten Zinnstab in einen Cylinder hängt, in welchem mit etwas Salzsäure versetztes Wasser über einer concentrirten Zinnsolution geschichtet ist. Nach ein bis zwei Tagen hat sich eine prächtige Krystallisation von metallischem Zinn gebildet. Hat man die Metalle vor dem Versuche mit den Fingern berührt, oder an der Luft liegen gelassen, so bemerkt man immer eine Ammoniakentwickelung, nicht aber, wenn sie, so wie das Alkalihydrat, kurz vorher erhitzt wurden. Das reine Zinn oxydirt sich mittels Natronhydrat nur sehr schwierig; man kann es damit Stunden lang im Schmelzen erhalten, bevor es vollkommen oxydirt ist.

Reiset giebt an, dass metallisches Eisen beim Erhitzen mit Kalilauge bis auf 130° und bei Luftzutritt deutlich Ammoniak entwickele, nicht aber in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas. Diese Angabe beruht auf einer blossen Täuschung. Reines Eisen kann man mit reiner Kalilauge Stunden lang im Sieden erhalten, ohne dass sich Wasserstoffgas entwickelt; die Oxydation geht erst beim Schmelzen des Alkalihydrats vor sich. Erhitzt man mehrere Unzen Kalilauge, die längere Zeit gestanden hat, in einer vollkommen reinen Retorte für sich, so beobachtet man auf die gewöhnliche Weise anfangs immer eine geringe Ammoniakentwickelung, die aber bald ganz aufhört.

Die von Reiset erhaltenen, so bedeutenden Quantitäten von Ammoniak lassen sich nur dadurch erklären, dass seine Mischung von Natron und Kalk ein salpetersaures Salz, wahrscheinlich Salpeter enthielt. Der Salpetergehalt wird um so wahrscheinlicher, als dem käuflichen Natron oder Kalihydrat von den Fabrikanten meistens etwas Salpeter zugesetzt wird, um das äussere Ansehen ihres Productes zu heben. Diess erklärt auch viel einfacher und ungezwungener die Bildung des Ammoniaks in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas, so wie auch die begrenzte Zunahme des Ammoniaks mit der Vermehrung des Zuckerzusatzes.

Dass Fownes zu denselben Resultaten gekommen ist, so wie dass auch Gerhardt keinen Grund gefunden hat, die Methode von V. & W. zu verwerfen, haben wir bereits früher erwähnt.

Was die zweite Fehlerquelle, durch Bildung von Platinchlorür, anlangt, so hat Will bei einem directen Versuche mit Zucker nichts

Digitized by Google

davon bemerkt. Erhält man den vordern Theil der Röhre stark im Glühen, so bildet sich gar kein durch Salzsäure zersetzbarer Kohlenwasserstoff, der allein die Ursache dieser Reduction sein kann.

Faraday's Versuche, auf die sich Reiset so gern beruft, enthalten zugleich die Erklärung der beobachteten Ammoniakbildungen und sprechen bei genauerer Ansicht gegen Reiset's Annahme von der Concurrenz des atmosphärischen Stickstoffs in diesem Falle. Faraday beobachtete, dass eine organische Materie, die er auf ihren Stickstoffgehalt untersuchen wollte, beim Zusammenschmelzen mit Kalihydrat Ammoniak gab, während er keins erhielt, wenn sie in einer Röhre für sich erhitzt wurde. Bei weiterer Ausdehnung seiner Versuche fand er, dass viele stickstofffreie organische Materien diese Erscheinung zeigten, eben so viele Metalle, wie Eisen, Zink, Zinn, Blei, Arsen und auch Kupfer. Er bekam z. B. mit Holzfaser, oxalsaurem Kali, oxalsaurem Kalk, weinsaurem Bleioxyd, essigsaurem Kalk, Asphalt sehr merkliche Quantitäten Ammoniak; mit essigsaurem Kali, essigsaurem und weinsaurem Bleioxyd, weinsaurem und benzoësaurem Kali, kleesaurem Bleioxyd, Zucker, Wachs, Olivenöl, Naphthalin sehr wenig und mit Harz, Alkohol, Aether und ölbildendem Gas gar keins. Die Quantität des Ammoniaks nahm mit der Quantität des zum Versuche angewandten Kalihydrats bemerklich zu. Er beobachtete ferner, dass vollkommen reines Kalihydrat, so weit eingedampft, dass es kein Wasser mehr abgiebt, beim Erhitzen für sich kein Ammoniak liefert, dass es aber diese Fähigkeit erlangt, wenn man es einige Zeit der Luft aussetzt. Das nämliche beobachtete er mit Aetzkalk und Kalkhydrat, so wie mit frisch bereiteter Kalilösung, die 24 Stunden stehen gelassen wurde. Er erhielt ferner Ammoniak, als er einen sorgfältig gereinigten Zinkstreifen mit Kalihydrat, das aus Kalium dargestellt war, in einer auf das sorgfältigste bereiteten Atmosphäre von Wasserstoffgas erhitzte; er konnte aber kein Ammoniak beobachten, wenn er zum Erhitzen mit Zink Kalihydrat anwandte, welches vorher so lange geschmolzen war, dass es kein Wasser mehr abgab. Weinsaures Bleioxyd, mit Kali geglüht und der erkaltete Rückstand mit einem Tropfen Wasser in Berührung gebracht, lieferte Ammoniak. Weisser Thon von Cornwall, der nach dem Rothglühen acht Tage der Luft ausgesetzt wurde, lieferte alsdann viel Ammoniak, während eine andere, ganz gleiche Portion dieses Thons, die nach dem Glühen in einer gut verschlossenen Flasche aufbewahrt wurde, kein Ammoniak gab. Reiner, in einem Tiegel zum Rothglühen erhitzter und auf einer Kupferplatte erkalteter Meeressand gab keine Spur Ammoniak, während diess sehr deutlich zu bemerken war, wenn man den nämlichen Sand vor dem Erhitzen einige Augenblicke in der Hand gehalten und mit dem Finger umgeführt hatte.

An diese Versuche schliessen sich offenbar auch die Beobachtungen von Braconnot an, wonach viele poröse Mineralien, wie Trapp von Tendon, Eurit, einige Granite, Ophit, Serpentin aus den Vogesen, Amphibol, Muschelkalk u. s. w. u. s. w. bei der Destillation in Glasretorten ein ammoniakhaltiges Product liefern.

Digitized by Google

Alle diese Versuche zeigen mit der grössten Bestimmtheit, dass das Ammoniak sich nicht erst bildete, sondern dass es in den angewandten Materien entweder schon vorhanden war, oder beim Stehen an der Luft daraus aufgenommen wurde. Die erhaltenen Quantitäten waren äusserst gering, obwohl sie FARADAY nicht quantitativ bestimmt hatte.

Erwägt man, dass das Ammoniak einen nie fehlenden Bestandtheil unserer Atmosphäre ausmacht, dass es ferner keine Materie giebt, die leichter von Flüssigkeiten oder porösen Materien absorbirt wird, namentlich wenn diese letzteren zugleich auch die Eigenschaften einer Säure besitzen, so begreift man leicht, dass man, im Besitz der äusserst empfindlichen Mittel zur Entdeckung der geringsten Spuren von Ammoniak, in allen oder fast allen, der Luft ausgesetzt gewesenen Materien dieses flüchtige Alkali auffinden muss. Es erklärt sich hiernach ohne Schwierigkeit, warum FARADAY mit dem frisch geschmolzenen ersten Hydrat des Kalis und mit Zink oder Harz, das kein poröser Körper ist, kein Ammoniak beobachten konnte, während doch Harze beim Schmelzen sich gegen die Hydrate in sofern anderen organischen Materien ähnlich verhalten, als sie dadurch ebenfalls unter Wasserstoffentwickelung zersetzt werden. In manchen Fällen, wo FARADAY Ammoniak beobachtete, kann auch ein geringer Stickstoffgehalt die theilweise oder alleinige Ursache der Ammoniakentwickelung gewesen sein. Für den Stickstoffgehalt des käuflichen Zinks spricht z. B. der Umstand, dass der flockige, schwarze Rückstand, den man bei der Auflösung des Metalls in Schwefelsäure immer erhält, nach sorgfältigem Auswaschen ziemlich bedeutende Quantitäten von Ammoniak entwickelt, wenn er mit reinem Natronhydrat zusammen erhitzt wird. Das Gusseisen enthält, nach SCHAFFHAEUTL, ebenfalls Stickstoff.

Gerade so wie mit den obigen Fällen von angeblicher Ammoniak-Bildung verhält es sich mit der in allen Lehrbüchern zu findenden Angabe, dass das Eisen, bei seinem Uebergange in Oxyd, unter Mitwirkung von Feuchtigkeit und kohlensäurehaltiger Luft, den Stickstoff der letzteren bedinge, Ammoniak zu bilden. Diese Entstehung des Ammoniaks, wenn sie wirklich Statt fände, setzt voraus, dass das Wasser von dem Eisen bei gewöhnlicher Temperatur unter Entwickelung von Wasserstoff zerlegt werde, was keineswegs der Fall ist; sie setzt ferner voraus, dass der sich entbindende Wasserstoff eine weit grössere Verwandtschaft zum Stickstoff als zum Sauerstoff der Luft besitze, was unseren gewöhnlichen Erfahrungen gänzlich widerspricht. In höherer Temperatur, wo das Wasser von dem Eisen zerlegt wird, geht ebenfalls keine Ammoniakbildung vor sich, denn KUHLMANN erhielt, beim Hinüberleiten von Wasserdampf und Stickgas, über zum Rothglühen erhitztes pyrophorisches Eisen nur Wasserstoff und Stickstoff, aber kein Ammoniak. WILL hat den AUSTIN'schen Versuch in der Art wiederholt, dass dabei der Ammoniakgehalt der Atmosphäre (nicht aber ihr Kohlensäuregehalt) so gut wie möglich ausgeschlossen war. In eine 4—5 Litre fassende Flasche brachte er, vorher mit

Digitized by Google

verdünnter Salzsäure von allem Oxyd befreite und mit reinem Wasser gut abgewaschene eiserne Nägel (1½ *G.*), so wie eine nur den Boden bedeckende Quantität destillirten Wassers. Die Flasche wurde durch eine Schenkelröhre mit einer zweiten kleineren luftdicht in Verbindung gesetzt, die eine geringe Menge sehr verdünnter Salzsäure enthielt. In dem doppelt durchbohrten Kork dieses kleineren Gefässes war eine Röhre angebracht, die mit reiner Schwefelsäure getränkten Asbest enthielt und durch welche die äussere Luft mit der in der grossen Flasche enthaltenen communicirte. Die vorgelegte verdünnte Salzsäure hatte den Zweck, das sich etwa bildende Ammoniak an dem Uebergange in die Schwefelsäure zu hindern. Jeden Tag wurde durch eine, mit Wachs zu verschliessende zweite Röhre in dem Kork der ersten Flasche die Atmosphäre in der Art erneuert, dass die eintretende Luft die Schwefelsäureröhre passiren musste. Nach 14—18tägiger Oxydation, wo sich schon eine nicht unbedeutende Quantität Oxyd gebildet hatte, wurde dieses aus der Flasche mit Wasser und etwas verdünnter Salzsäure herausgespült, in Salzsäure vollkommen aufgelöst und die mit Platinchlorid versetzte Flüssigkeit im Wasserbade nahe zur Trockne verdampft. Der Rückstand löste sich wieder vollkommen in Aetherweingeist und setzte auch nach 12stündigem Stehen keinen Platinsalmiak ab. In der vorgelegten Salzsäure war ebenfalls kein Ammoniak aufzufinden. Wenn das Eisen sich hierbei auf Kosten des Wassers oxydirt und der hierdurch in Freiheit gesetzte Wasserstoff im Entstehungsmomente mit dem Stickstoffe der Luft Ammoniak gebildet hätte, so müsste man für jeden Gramm des entstandenen Oxyds, auf obige Weise behandelt, nahe zu 3 Grammen Platinsalmiak erhalten. Diess ist eine Quantität, welche der Beobachtung nicht entgehen kann. Es unterliegt hiernach keinem Zweifel, dass das im Eisenroste beobachtete Ammoniak aus der Atmosphäre stammt.

In seiner Abhandlung über die Fäulniss des Holzes erwähnt Hermann eines directen Versuchs, wonach das Stickgas der Atmosphäre bei der Fäulniss von frischem Holze geradezu aufgenommen werde und wovon 1 Theil in Ammoniak übergehe. In den Fäulnissproducten des Holzes fand Hermann bei der Analyse nur ein Drittel des Stickstoffs, der nach seinem Versuche sich den Elementen des Holzes zugesellt hat. Er nimmt deshalb an, dass daraus zwei Drittheile in der Form von Ammoniak abdunsten.

Der reinste Verwesungsprocess, den wir kennen, ist die Entstehung der Essigsäure aus dem Alkohol. Wenn der Stickstoff der Atmosphäre die Fähigkeit besässe, Antheil daran zu nehmen, so müsste man bei der sogenannten Schnellessigfabrikation, wo neben dem Alkohol auch die Holzfaser einer langsamen Verwesung unterliegt und wo also die Bedingungen zur Ammoniakbildung ebenfalls gegeben sind, statt reiner Essigsäure ein Ammoniaksalz derselben erhalten. Bis jetzt ist bei diesem Verfahren noch keine Ammoniakbildung beobachtet worden. *(Annal. der Chem. u. Pharm. XLV. p.* 95—112.)

Digitized by Google

Ueber Salicin und die Beziehungen zwischen Salicylreihe, Phenreihe und Indigreihe, von GERHARDT *.

In dem Salicin fand der Verf. ebenfalls 55,26 C, 6,51 H, 38,23 O, worauf keine andere, als die PIRIA'sche Formel $C_{42}H_{56}O_{22}$ passt. Wenngleich das S. bei der trocknen Destillation bei 260° Wasser und salicylige S. giebt, so kann man doch letztere darin kaum als präexistirend annehmen; es bilden sich auch zugleich saure Dämpfe von Caramelgeruch und ein in W. unlöslicher gelber Rückstand; durch schmelzendes Kali zerfällt das S. in Salicylsäure, Oxalsäure u. Kohlensäure. Zu Darstellung der Salicylsäure ist folgende Methode die beste: Man schmilzt Kali in einer silbernen Schale und bringt dann Salicin in kleinen Portionen unter Schütteln des Gemenges hinein. Die Masse wird alsdann braun und entwickelt, indem sie sich aufbläht, viel Wasserstoffgas. Die Reaction dauert jedoch fort, ohne dass man nöthig hat, mehr Hitze zu geben. Man muss sich selbst in Acht nehmen, die Hitze so weit zu treiben, dass sich brenzliche Dämpfe entwickeln. Auf jeden Fall muss die Wärme so lange erhalten werden, bis das Wasserstoffgas völlig aufgehört hat, sich zu entwickeln. Wichtig ist, dass man nämlich das Salicin in Bezug auf das Kali immer im Ueberschusse erhält, sonst erhält man nur wenig Salicylsäure und es bildet sich dafür Salicylhydrür, so wie eine braune und harzartige Substanz, welche man nur mit Mühe in Salicylsäure umwandeln kann, sobald sie vermittelst einer Mineralsäure von dem Kali abgeschieden worden ist. Wenn man alle diese Vorsichtsmaassregeln beobachtet, so bemerkt man, dass die Masse, welche im Anfange der Reaction braun ist, sich endlich ganz entfärbt. Man löst sie in Wasser auf und übersättigt sie mit Chlorwasserstoffsäure, indem man das Gefäss in kaltes Wasser bringt. Die Salicylsäure fällt alsdann als ein krystallinisches Magma nieder, welches bei einer neuen Krystallisation in siedendem Wasser völlig farblos wird. Auch darf man wegen dieser Löslichkeit es nur sammeln, wenn das Gemenge erkaltet ist.

Wenn man, nachdem sich die ganze Salicylsäure aus dem Gemenge abgesetzt hat, die Flüssigkeit mit Ammoniak neutralisirt und ein Kalksalz zusetzt, so bildet sich ein weisser Niederschlag, welcher alle Charaktere von oxalsaurem Kalk zeigt. Das Kali entwickelt in dem Augenblicke, wo es durch Chlorwasserstoffsäure gesättigt wird, auch eine gewisse Menge von Kohlensäure.

Kali in concentrirter Auflösung gab keine Salicylsäure, selbst beim Sieden des Gemenges. — Die so dargestellte Salicylsäure enthielt 61,04 C, 4,53 H und 34,43 O, ganz wie PIRIA's Formel $C_{14}H_{12}O_6$ verlangt. — Hält man Oxals. und Kohlens. bei der Reaction nicht für wesentlich, so würden aus 1 Atom Salicin durch Abgabe

---

* Man vergl. die Abhandlung von MARCHAND im vorigen Jahrgange S. 885, worin die Hauptsachen der folgenden Abhandlung bereits sich finden.

Digitized by Google

von 2 H_4 O_2 und H_{12} 3 Atome Salicyls. entstehen; ist aber die Bildung beider Säuren wesentlich, so muss 1 Atom Salicin 9 At. H_4O_2 aufnehmen, um 2 At. Salicylsäure, 6 At. Oxalsäurehydrat, 2 Atome Kohlensäure und 56 H zu geben. — Salpeters. Eisenoxyd färbt Salicylsäurelösungen schwarz und noch bei grosser Verdünnung violett. — Salicyligs. Ammoniak giebt bei trockner Destillation erst Ammoniak, bläht sich dann auf, liefert ein Sublimat von kohlens. Ammoniak und eine ölige, ätzende Flüssigkeit von der Zusammensetzung des Phenylhydrats. Anthranilsäure, welche durch blossen Wasserverlust aus salicyligs. Ammoniak entstehen könnte — wie Oxaminsäure aus oxals. Ammoniak — bildet sich nicht.

Wenn man ein Gemenge von Salicylsäure und gepulvertem Glase oder Kalk destillirt, so geht ein fast farbloses Oel über, welches erstarrt, wenn das Gemenge völlig trocken war und wenn die Temperatur der Luft nicht zu hoch ist. Dieses Product zeigt den Geruch des Kreosots und zeichnet sich besonders durch seine ausserordentlich ätzende Beschaffenheit aus. Kurz, es zeigt alle Charaktere des Phenylhydrats, welches von Laurent aus dem Oele des aus Steinkohlen gewonnenen Leuchtgases dargestellt wurde. Es wird auch durch eine schnelle Destillation der Salicylsäure erhalten, besonders wenn letztere mit einiger Unreinigkeit gemengt ist. Endlich geben die meisten salicylsauren Salze dieses Product unter dem Einflusse der Wärme. Aetzbaryt reagirt zu lebhaft auf die Salicylsäure, als dass es vortheilhaft wäre, ihn anzuwenden. Die Masse geräth in einem gewissen Zeitpunkte in Brand, und alsdann geht fast alles Phenol als Rauch fort. Das Salicin selbst giebt dasselbe, wenn man es mit Kalihydrat destillirt. Auch bei der Bereitung der Salicylsäure nach dem zuvor angegebenen Verfahren, wenn man das Gemenge allzusehr erhitzt hat, schwärzt es sich und entwickelt alsdann den Geruch des Productes, von dem jetzt die Rede ist. Endlich ist das von Stenhouse bei der Destillation des Salicins mit der Hälfte seines Gewichtes ungelöschtem Kalk erhaltene Salicon ganz gewiss derselbe Körper, gemengt mit ein wenig Salicylhydrür.

Das Phenylhydrat, G. nennt es Phenol, fand G. ganz zusammengesetzt wie Laurent und auch von denselben Eigenschaften:

C	76,3	75,77	12 =	900,0	76,5
H	6,5	6,67	12 =	75,0	6,4
O	17,2	17,56	2 =	200,0	17,1
	100,0	100,0		1175,0	100,0

Chromsäure färbt das Phenol gleich schwarz. Rauchende Salpetersäure verwandelt es in Pikrinsalpeters. Die Salicylsäure verliert nur C_2 O_4 um zu Phenol zu werden. Ganz so wird Anisol aus Anissäure, Benzin aus Benzoesäure u. s. w. — G. glaubt, dass die Sättigungscapacität organischer S. im Zusammenhange steht mit der Anzahl von Aequivalenten C_2 O_4 die sie beim Zerfallen entwickeln können.

Dass durch rauchende Salpeters. aus der Salicyls. Indigsäure entsteht (oder Nitrosalicylsäure), hat G. wie Marchand gefun-

Digitized by Google

den. Er hat die Säure so dargestellt, und an ihr die bekannten Eigenschaften und die bekannte Zusammensetzung gefunden. Auch bei Behandlung von Salicin mit Salpeters. entsteht in den ersten Graden der Wirkung Indigsäure. Die Darstellung der Indigs. aus Salicyls. ist die vortheilhafteste. Auch bei Behandlung der Anthranils. mit Salpeters. glaubt G. die Bildung von indigsaurem Ammoniak beobachtet zu haben. — Dass bei weiterer Einwirkung der Salpeters. Pikrinsalpeters. (Dreifach-Nitrophensäure) entsteht, ist bekannt. Durch Einwirkung von Brom auf Salicylsäure entsteht eine harzige Masse; in siedendem W. gelöst setzt dieselbe ein weisses, krystallinisches, in Wasser schwer, aber in Alkohol sehr lösliches Pulver ab, welches der Verf. Bromosalicylsäure (nicht mit Salicylbromür zu verwechseln) nennt. Die Verbindung enthält 39,2 C, 2,3 H, die Formel $C_{14} H_{10} Br_2 O_6$ fordert 39,3 C, 2,2 H. Silbersalze fällen das Brom nicht daraus.

Das Saliretin enthält nach G. 76,5 C, 6,3 H, 17,2 O, was ganz von Piria abweicht und wonach das S. dem Phenol und Creosot isomerisch sein würde. Bei trockner Destillation giebt das S. Phenol, Wasser und viel Kohle; mit kochender Salpeters. verwandelt es sich unter Entwicklung rother Dämpfe und ein gelbes Harz und löst sich zuletzt auf, die Lösung scheint Pikrinsalpeters. zu enthalten. (*Journ. für prakt. Chem. XXVIII. p.* 84—100.)

Versuche über das Pepsin, von A. Vogel jun.

Zu Darstellung des Pepsins bediente sich der Verf. frischer Magen von Schweinen. Er trennte die Drüsenhaut des Magens von den serösen Theilen des Magens, und nachdem sie in Stücke geschnitten waren, behandelte er sie mit kaltem destillirtem Wasser. Nach 24stündiger Einwirkung goss er ab und brachte auf die Stücke neues Wasser. Diese Operation wurde mehrere Tage lang wiederholt, bis sich ein fauliger Geruch zeigte. Der so erhaltene wässrige Auszug wurde mit essigsaurem Blei gefällt. Der daraus entstehende weisse flockige Niederschlag enthält das Pepsin, mit vielem Albumin gemengt. Man vertheilt diesen Niederschlag in einem mit Wasser angefüllten Glase und zersetzt ihn durch einen Schwefelwasserstoffgasstrom. Man filtrirt die Flüssigkeit, auf dem Filter bleibt das coagulirte Albumin, mit Schwefelblei gemengt, zurück und in der Flüssigkeit ist das Pepsin mit der Essigsäure enthalten. Eine sehr kleine Menge Salzsäure, die man zu der Auflösung des Pepsins und der Essigsäure fügt, reicht hin, um es zu der künstlichen Verdauung geschickt zu machen.

Um das Pepsin im festen Zustande zu erhalten, muss man die filtrirte Flüssigkeit bis zur Syrupsdicke eindampfen, wobei man alles Aufkochen vermeidet, und dann absoluten Alkohol hinzu setzen. Es bildet sich nach einiger Zeit ein weisslicher voluminöser Niederschlag, welchen man an der Luft trocknen lässt. Er stellt eine gelbliche,

Digitized by Google

zähe Masse von eigenthümlichem Geruche dar. Das auf diese Art erhaltene Pepsin hat eine saure Reaction, weil es immer noch eine kleine Spur Essigsäure enthält. Um diese zu entfernen, erhitzte man eine auf eben beschriebene Weise bereitete Partie Pepsin während einiger Stunden im Wasserbade. Es blieb ein weisses Pulver zurück, welches, in Wasser gelöst, nicht die geringste saure Reaction zeigte. Man muss jedoch nicht vergessen, dass das Pepsin bei einer erhöhten Temperatur von seinem Vermögen, die Verdauung zu begünstigen, verliert, obgleich es in seiner chemischen Zusammensetzung hierdurch nicht verändert wird. Die Analysen zeigten, dass das reine Pepsin vom Albumin verschieden ist:

C	57,896	57,585	57,675
H	5,686	5,651	5,632
N	21,088		
O	15,330		

Das reine Pepsin ist von einer gelblich-weissen Farbe, löslich in Wasser, hat einen eigenthümlichen animalischen Geruch, einen widerlichen Geschmack und wird an der Luft nicht feucht. Die Verbindung des Pepsins mit der Salzsäure und sein Verhalten gegen die Alkalien ist schon von Wasmann beschrieben worden.

Um die Verbindung des Pepsins mit der Salpetersäure darzustellen, schlug V. das Pepsin aus seiner Auflösung in Wasser durch salpetersaures Quecksilberoxydul nieder. Nachdem der Niederschlag durch Schwefelwasserstoffgas zersetzt worden war, wurde das Pepsin mit Alkohol niedergeschlagen, in der Form eines gelblichen Pulvers. Dieses Pulver hat eine schwach saure Reaction, und unterscheidet sich von reinem und essigsaurem Pepsin durch einen eigenthümlichen starken Geruch, wenn es in Wasser gelöst ist, und dadurch, dass es an der Luft feucht wird und völlig zerfliesst.

Es ist bekannt, dass Salzsäure, fast zum Sieden erhitzt, das Albumin ungefähr auf dieselbe Weise löst als das Pepsin bei einer Temperatur von 25° C. Die Einwirkung des Pepsins scheint daher der einer höhern Temperatur analog zu sein, welche natürlicher Weise im Magen sich nicht vorfinden kann. Die Säure ist demnach das Lösungsmittel der Nahrungsmittel, während das Pepsin nur dazu dient, die vorher unlöslichen Substanzen in den lösbaren Zustand überzuführen, wie diess schon Berzelius angenommen hat.

Folgender Versuch scheint diese Ansicht zu unterstützen: 2 Gran Pepsin, in verdünnter Salzsäure gelöst, wurden mit einigen Stücken gekochtem Rindfleisch zusammengebracht bei einer Temperatur von 28° C. Nach Verlauf einiger Stunden wurde das Fleisch durchsichtig an den Rändern, und bald darauf war es völlig gelöst. Man brachte neue Stücken Fleisch hinzu, bis die letzten Stücken ungelöst blieben. Nachdem man die Masse mit Wasser behandelt hatte, fällte man mit essigsaurem Bleioxyd. Der N. wurde mit Schwefelwasserstoffgas zersetzt, die Flüssigkeit filtrirt und bis zur Syrupsdicke eingedampft. Durch Alkohol schlug man 1,98 Gran Pepsin nieder, welches seine Eigenschaft, die Zersetzung zu bewirken, nicht verloren hatte. Die

Digitized by Google

Verminderung der Gewichtsmenge des angewandten Pepsins von 2 Gr. auf 1,98 ist so gering, dass man sie als Null ansehen kann.

V. hat versucht, das Pepsin aus dem menschlichen Magen auszuziehen. Zu diesem Zwecke behandelte er die Magen zweier im Hospital zu München Verstorbenen 36 Stunden nach dem Tode. Der Niederschlag, welcher sich mit essigsaurem Bleioxyd bildete, betrug bedeutend weniger als der aus einem Schweinsmagen erhaltene. Während man aus einem mit Wasser behandelten Schweinsmagen durch essigsaures Bleioxyd einen Niederschlag von 180 bis 200 Gran bekam, wog der Niederschlag aus zwei Menschenmagen nicht mehr als 27 bis 29 Gran. Dieser in Wasser vertheilte Niederschlag wurde mit Schwefelwasserstoffgas zersetzt, und die bis zur Syrupsdicke eingedampfte Flüssigkeit trübte sich kaum mit Alkohol. Die Menge des aus zwei Menschenmagen ausgezogenen Pepsins war zu gering, um durch das Gewicht bestimmt zu werden. Ein einziger Schweinsmagen dagegen gab wenigstens 4 bis 5 Gran Pepsin. Es scheint demnach das Pepsin durch Krankheit der Menge nach verringert zu werden. Man kann auch entgegnen, dass in den Magen dieser beiden Menschen das Pepsin durch die Fäulniss zersetzt worden sei, aber V. hat zwei Schweinsmagen zwei Tage lang der Luft ausgesetzt und doch noch über 2 Gran Pepsin daraus gewonnen.

Das aus dem Magen eines Schafes ausgezogene Pepsin besass nur in einem schwachen Grade die Eigenschaft, die Verdauung zu begünstigen, es besass eine hellere Farbe und hatte nicht den eigenthümlichen Pepsingeruch. Das Wasser, welches auf einem frischen Schafsmagen zwei Tage gestanden hatte, gab mit essigsaurem Bleioxyd einen Niederschlag, welcher 124,93 Gran wog, mit 40,328 pCt. Bleioxyd. Alkohol schlug daraus 2,7 Gran Pepsin nieder. *(Journ. de Pharm. 1842. Oct. p. 273—279.)*

Ueber Pfeiffer's Prophylacticum gegen Syphilis, von Dr. Dieterich.

Bekanntlich hat der Stabsarzt Dr. Pfeiffer in Petersburg der Versammlung der Naturforscher in Mainz ein Mittel mitgetheilt, welches nach seinen vielfachen, an sich selbst und anderen Personen angestellten Impfungsversuchen ein vollkommenes Prophylacticum gegen die syphilitische Infection sein soll und dessen allgemeine Prüfung daher gewiss von äusserster Wichtigkeit ist.

Als Recept dazu hat Pfeiffer Folgendes angegeben:

℞. *Hydrarg. muriat. corros.* 3jβ et gr. XII. *Ammon. muriat.* 3β. *tere in mortario lapideo cum Tinct. thujae occid.* q. s. *adde Tannini* 3j. *cum Aq. fervid. in alio mortario agitando soluti, postea admisc. Calcariae chlorinicae* ℥jβ *Sap. natr. pur.* p. lib. j. *Tinct. thujae* ℥jj. *Aq. fervid.* 3j-jj. *Ol. caryoph.* 3β *fiat. mass. saponis.*

Digitized by Google

Die Solution dieser Zusammensetzung bereitet man, indem man eine Unze derselben mit 2 *ℳ.* lauen Wassers in einer Reibschale unter anhaltendem Reiben sorgfältig zusammenmischt. Mit dieser Seife soll sich nun der Mensch nach vollzogenem Beischlafe alle gegenseitig in Berührung gekommenen Genital-Theile gut abwaschen, und die Seife mehrere Minuten lang mit ihnen in Berührung lassen.

Die Zusammensetzung dieses Schutzmittels ist dem Verf. gleich beim ersten Blicke als ein chemisches Unding erschienen, wo namentlich während der Bereitung desselben ein Stoff den andern zersetzt. Deshalb hat er den Pharmaceuten A. Wimmer ersucht, die Seife zu bereiten, hierbei eine chemische Untersuchung vorzunehmen und dann sein Urtheil über jene genau abzugeben. Dieses lautet so:

„Nach obiger Vorschrift sollen Quecksilberchlorid u. Salmiak (Alembroth-Salz) in einem steinernen Mörser mit einer hinreichenden Menge Thuja-Tinctur abgerieben werden. Es entsteht nun die Frage, ob *Ordinarius* obige Quecksilberverbindung mit *Tinct. Thujae* blos fein abgerieben oder eine partielle Auflösung derselben wünscht, um so mehr, da eine grössere Quantität der *Tinct. Thujae* wegen ihres Gehaltes an Gallussäure zersetzend auf obige Verbindung einwirkt, indem das Quecksilberchlorid in der Art zersetzt wird, dass sich tanninsaures Quecksilberoxyd präcipitirt, während sich Salzsäure ausscheidet. Zu dieser Mischung soll nun eine in einem zweiten Mörser gemachte Auflösung von Tanninsäure mit heissem Wasser hinzugefügt werden. Hierdurch erfolgt eine vollständige Zersetzung obiger Quecksilber-Verbindung ganz auf oben angeführte Weise, nur mit dem Unterschiede, dass wegen der grossen Quantität von Tanninsäure, letztere sich auch in der Auflösung befindet. Dadurch hätte man nun ein Gemenge von tanninsaurem Quecksilberoxyde, Salmiak, freier Tanninsäure und Salzsäure erhalten. Hierauf soll der Vorschrift gemäss Chlorkalk, Sodaseife, Thujatinctur, heisses Wasser und Nelkenöl zugesetzt, und mit diesem Durcheinander eine Seife fabricirt werden. Hier stellt es nun der Verf. obigen Seifen-Receptes der Geschicklichkeit des Apothekers anheim, diese vorhin aufgeführten Stoffe in einer ihren chemischen Eigenschaften entsprechenden Reihenfolge beizumischen, was bei der kräftigen gegenseitigen Zersetzung dieser Stoffe durchaus nicht unwichtig sein kann, indem eine veränderte Reihenfolge derselben zu verschiedenen Resultaten führen wird. Jedenfalls ist der Chlorkalk als solcher zwecklos, indem sich alles an den Kalk gebundene Chlor durch die bei der Mischung obiger Ingredienzen anzuwendende Wärme verflüchtigt, ohne Wärme aber durchaus keine vollkommen homogene Masse sich darstellen lässt.

Mengt man nun obige Arzneistoffe in der auf dem Recepte angegebenen Ordnung, indem man zuerst den Chlorkalk, dann die in heissem Wasser und Thujatinctur aufgelöste Seife und zuletzt das Nelkenöl hinzusetzt, so möchte die so verfertigte Seife der Hauptsache nach aus folgenden chemischen Verbindungen bestehen: Tanninsaures Quecksilberoxyd, tanninsaurer Kalk, salzsaurer Kalk, salzsaures Na-

Digitized by Google

tron, Kalkseife, Sodaseife nebst Wasser, etwas Weingeist und Nelkenöl. Salmiak kann sich aus dem Grunde nicht in der Mischung befinden, weil wegen der grossen Quantität des Chlorkalkes, der immer etwas kohlensauren Kalk enthält, der Salmiak in der Art zersetzt wird, dass sich das Ammoniak mit der Kohlensäure des Kalkes zu kohlensaurem Ammoniak verbindet und durch die Wärme sich vollkommen verflüchtigt, während die Salzsäure desselben mit dem Kalke sich zu salzsaurem Kalk vereinigt."

Uebrigens betrachtet Pfeiffer sein Mittel nicht blos als Prophylacticum, sondern auch als Curativum, erklärt es als das geeignetste Mittel zur Zerstörung der Käslage auf syphilitischen Geschwüren, und verlangt mit der oben genannten Solution auch Einspritzungen zur Heilung des Trippers zu machen. — Die ganze Quantität des Recepts giebt 24—30 nussgrosse Seifenkugeln; man thut gut, nur den vierten Theil auf einmal machen zu lassen und sich dann der Seife wie zum Rasiren mittels eines Haarpinsels zu bedienen. *(Neue med. chir. Zeitg.* 1843. *No.* 4.*)*

Ueber Darstellung und Eigenschaften des Solanins, von Wackenroder.

Die vom Verf. vorgeschlagene und 1841 in der Versammlung deutscher Naturforscher vorgetragne Darstellungsmethode des Solanins aus Kartoffelkeimen ist folgende: Die Keime werden (am besten nimmt man die im Anfange Juni gepflückten, zuweilen bis 3′ langen) nachdem sie in der Hand ein wenig zerbrochen worden, in eine grosse Schale gelegt, welche man ganz damit anfüllt. Sie werden mit einigen Kieselsteinen beschwert u. dann mit so viel angeäussertem Wasser übergossen, dass sie davon bedeckt sind. Dem Wasser wird vorher eine ziemlich grosse Menge von Schwefelsäure hinzugefügt, damit während der Maceration die Flüssigkeit eine stark saure Reaction behalte. Es ist auffallend, dass, um dieses zu erreichen, eine grössere Quantität von Säure nothwendig ist, als man erwarten sollte. Die Sättigung der Säure rührt aber nicht her von einem besonders grossen Gehalte von Ammoniak in den Keimen. Nach 12 bis 18stündiger kalter Maceration erscheinen die Keime mehr und weniger weich, je nachdem die ursprünglich saftreicher oder zäher gewesen. Sie werden nun mit den Händen ausgedrückt und weggeworfen. Der trübe saure Auszug wird unter Hinzufügung von etwas neuer Schwefelsäure noch zweimal auf neue Portionen der Keime gegossen und von denselben nach gleich langer Maceration eben so getrennt. Er ist nun trübe und ein wenig schleimig, und schmeckt mehr bitter, als sauer. Nachdem er einige Tage ruhig gestanden hat, ist er völlig klar geworden und kann nun durch weisse Leinwand mit Leichtigkeit filtrirt werden. Auch der Bodensatz kann zuletzt auf das Colatorium ge-

Digitized by Google

schüttet werden. Die filtrirte Flüssigkeit pflegt nur wenig braun gefärbt zu sein. Man versetzt sie mit pulverigem Kalkhydrat bis zu einem kleinen Uebermaasse. Sie färbt sich dabei blau, dann grünlich und roth und zuletzt braun, ganz so wie die mit überschüssigem Kalkwasser versetzte Lösung der Eichengerbsäure. Der Kalkniederschlag nimmt allmälig eine gelbliche Farbe an. Man trennt ihn nach etwa 24 St. durch ein Colatorium von Leinwand und trocknet ihn an warmer Luft vollkommen aus. In der Flüssigkeit ist kein Solanin mehr enthalten.

Der Kalkniederschlag hat eine graue oder auch eine gelblichweisse Farbe, wenn er eine grössere Menge von Gyps oder Kalkhydrat enthält, als eben nöthig ist. Derselbe wird zerrieben und mehrere Male mit Spiritus von 84% in einer grossen Digerirflasche ausgekocht. Der heiss filtrirte weingeistige Auszug war anfangs farblos und wurde erst bei den späteren Auskochungen schwach gelblich. Der erste und zweite Auszug waren so gesättigt mit Solanin, dass dieses zum grossen Theil schon auf dem Filtrum in Blättchen und Schuppen auskrystallisirte. Auch in dem durchgelaufenen Weingeiste begann sogleich eine copiöse Fällung stearinähnlicher Flocken. Nach gänzlichem Erkalten zeigten sich an den Wänden der Flasche krystallinische Häufchen, wie man sie aus einer weingeistigen Lösung des Stearins zuweilen entstehen sieht. Der abgesonderte Spiritus, so wie auch die späteren Auszüge des Kalkniederschlages, aus welchen sich in der Kälte kein Solanin mehr absetzte, wurden abdestillirt bis etwa zu $^1/_4$ des Volumens. Nach dem Erkalten war die rückständige gelbliche Flüssigkeit ganz und gar zu einem gelblichen, gallertartigen, ziemlich festen Kuchen, gleichwie Opodeldoc erstarrt. Dieses gelatinöse Solanin betrug augenscheinlich mehr, als das im krystallinischen Zustande erhaltene. Beim Austrocknen eines kleinen Theils desselben ging es in eine durchscheinende, hornartige, amorphe Masse über.

Otto bemühte sich vergebens, das gelatinöse Solanin in krystallinisches umzuwandeln, und Reuling empfahl dazu die Anwendung des Ammoniaks. W. glaubt, dass nicht blos die Gegenwart einer extractiven oder vielleicht fettigen Substanz Ursache der gallertartigen Beschaffenheit des Solanins sei, sondern dass das Solanin auch in zweierlei Aggregatzuständen auftreten könne, vielleicht in Folge eines verschiedenen Wassergehaltes.

(Schluss folgt.)

Kleinere Mittheilungen.

Verhalten der *Magnesia carbonica* zu *Infusum Arnicae*. Apotheker Bell in Berlin beobachtete bei dem Zusatze von *Magnesia carbonica* zu einem *Infusum Florum Arnicae* eine eigenthümliche Farbenveränderung und theilt in dieser Beziehung Folgendes mit: „Es wurde am 30. September verschrieben: ℞ *Flor. Arnicae* ℈j, *infunde Aq. fervid. q. s., Colaturae* ℥jjj *adde Pulv. Gummi Mimosae* ℥jjj, *Magnesiae carb. gr.* xjj, *Syr. Althaeae* ℥vj. *M. D. S.*

Digitized by Google

Zufällig stand diese Arznei mehrere Stunden, bevor sie abgeholt wurde, und zeigte während dieser Zeit eine auffallende Farbenveränderung, indem die anfangs gelbliche Mischung nach und nach grün, anfangs hell, nachher ziemlich dunkel, wie ein Gemisch von Oliven- und Grasgrün wurde. — Das Infusum war von durchaus guten Arnica-Blüthen, frei von allen Insectenlarven bereitet, und es kam daher darauf an, zu ermitteln, welches die Ursache dieser Farbenveränderung sei. — Das Gummi und der Althaeasaft waren, wie sich bald durch weitere Versuche zeigte, nicht die Veranlassung der Färbung, wohl aber trat dieselbe Erscheinung bei Behandlung des Arnica-Blumen-Aufgusses mit kohlensaurer Magnesia ein. Gebrannte Magnesia zeigte, jedoch erst nach längerer Zeit, dieselbe Färbung. Kohlensaures Kali bewirkte nur eine dunkle Färbung des gelbgefärbten Aufgusses, Ammoniakflüssigkeit ebenfalls, Kalkwasser bewirkte Trübung und gelbweissen Niederschlag, essigsaures Blei erzeugte einen gelbweissen Niederschlag, schwefelsaures Kupfer eine gelbgrüne Trübung." (*Medicin. Zeitg.* 1843. *No.* 9.)

Analyse der Ameisenlarven. Jahn fand in 100 Th. der sogenannten Ameiseneier: 12,5 gelbes, flüssiges, eigenthümlich riechendes, schwer verseifbares Fett; 11,00 Albumin mit etwas Faserstoff, 16,25 alkoholisches Extract (Extractivstoff, Leim, Milchs., milchs. und phosphors. Natron), 6,2 Wasserextract (Leim mit wenig phosphors. Natron, Chlornatrium, phosphors. und kohlens. Kalk), 54,05 thierische Faser und Zellgewebe (worin 4,84 Asche aus Chlorkalium, phosphors. und kohlens. Kalk, Eisenoxyd und Kieselerde). (*Arch. der Pharm. XXXIII. p.* 46–58.)

Liq. ferri oxyd. acetici ist nach R. Brandes' Versuchen auch als Gegengift gegen arsenige und Arsensäure anwendbar und zwar fällt das Mittel die Säuren des Arsens vollständig auch aus ihren Salzen. Eine Unze *Liq. ferri oxyd. acetici*, nach Duflos bereitet, zersetzt 4 Unzen Fowler'scher Solution vollständig. Die Fällung geschieht um so sicherer, wenn man dem *Liq. ferri acet.* etwas Eisenoxydhydrat zusetzt. (*Arch. der Pharm. XXXIII.* p. 69—73.)

Gratiola officinalis: Rabenhorst hat einige Male bemerkt, dass Apotheker statt der *Gratiola* die *Veronica scutellata* gesammelt hatten, die allerdings im Frühjahre Aehnlichkeit damit hat. In jedem Falle wird aber die Beobachtung der Blätter, welche bei *Gratiola* regelmässig und deutlich mit nach vorn gerichteten Sägezähnen versehen und gelbgrün, bei *Ver. scutell.* aber undeutlicher und unregelmässiger gezahnt und schmutziggrün gefärbt sind, ausreichen, oder auch die genauere Beobachtung des Blüthenstandes (bei *Gratiola* einzeln in den Blattwinkeln, bei *Ver. scutellata* in winkelständigen Träubchen) und der Form und Grösse der Blumenkrone (die bei *Grat.* röhrig zweilippig, bei *Ver. scut.* vierblättrig und viel kleiner ist). (*Arch. der Pharm. XXXIII. p.* 75—77.)

Picrotoxin. Das Picrotoxin ist bisher allgemein für stickstofffrei gehalten worden. Francis hat nach der Methode von Varrentrapp und Will 0,75 bis 1,3 p. c. Stickstoff darin gefunden. C u. H wurden übereinstimmend mit Regnault's Analyse gefunden. Der Verf. ist ebenfalls der Ansicht, dass Reiset's Einwürfe gegen die erwähnte Methode der Stickstoffbestimmung ungegründet sind. (*Chem. Gaz. No.* 6.)

Digitized by Google

Eisenwasserstoff. Versuche mit der Marsh'schen Methode gaben Dupasquier zu Beobachtungen über diese Verbindung Veranlassung, welche sich allemal bildet, wenn Eisen mit Wasserstoff in *statu nascenti* zusammenkommt. Sie entwickelt sich daher auch bei Entwicklung von Wasserstoffgas aus Eisen und Schwefelsäure. Das Gas brennt mit einer am Umkreise gelben, in der Mitte grünen Farbe und hinterlässt dabei rostfarbige, häufig irisirend metallglänzende Flocken von Eisenoxyd, wie man sich leicht durch nähere Untersuchung der Flocken überzeugt. Von Kalilauge wird das Gas nicht zersetzt, dagegen von Chlor, Brom, Jod; Silber-, Gold- und Quecksilbersalze werden dadurch reducirt. Quecksilberchlorid giebt damit einen weissen Niederschlag und zersetzt es vollständig. — Wendet man Stahl statt Eisen an, so ist die Flamme des entwickelten Gases nicht mehr grün, der Geruch empyreumatisch; das Gas fällt Quecksilberchlorid nicht mehr, kurz es verhält sich nicht als Eisen-, sondern als Kohlenwasserstoff. — Das Eisen verbindet sich so gern mit dem Wasserstoffe, dass es bei gleichzeitiger Anwesenheit von Arsenik sogar die Bildung von Arsenikwasserstoff bis zu gewissem Grade hindert. — Dass man also zur Gasentwicklung im Marsh'schen Apparate nie das Eisen dem Zink substituiren darf, ist klar. (*Comptes rendus* 1842. *pr. Sem. p.* 511.)

Anzeiger.

Die Gebühren für die Zeile oder deren Raum sind 2 Ngr. — Alle angezeigten Bücher sind durch **Leopold Voss** in **Leipzig** zu beziehen.

Annonce.

Marsh'sche Apparate verbesserter Art, wie sie von der Königl. Preussischen wissenschaftlichen Deputation für das Medicinal-Wesen zu Berlin neu construirt und von derselben, in der von dem Vereine für Heilkunde in Preussen herausgegebenen medicinischen Zeitung No. 1. 1843, zu Prüfungen auf Arsen vorgeschlagen sind, liefert accurat und fein gearbeitet, mit specieller Gebrauchs-Anweisung versehen, die Handlung mit pharmaceutischen, chemischen und physikalischen Apparaten u. s. w. von

Eduard Gressler zu **Erfurt.**

So eben ist erschienen:

***Wagner*, Rud.** (Prof. in Göttingen), Lehrbuch der Physiologie für Vorlesungen und zum Selbstunterrichte und mit vorzüglicher Rücksicht auf das Bedürfniss der Aerzte. Erste Abtheilung. Enthaltend die specielle Geschichte der Lebensprocesse. Zweite verbesserte Auflage. gr. 8. 3 Rt. 18 Ngr.

Noch vor Ostern verlässt die Presse:

***Weinlig*, Alb.**, Grundzüge der mechanischen Naturlehre, für Handels- und Gewerbschulen. gr. 8. Mit circa 60 Holzschnitten.

Leipzig, Januar 1843.

Leopold Voss.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Hirschfeld.

Digitized by Google

Pharmaceutisches

Central Blatt.

22. März 1843. № 12.

Redaction: Dr. A. Weinlig.

INHALT. Ueber Darstellung u. Eigenschaften des Solanins, von WACKENRODER (Schluss). — Ueber die Eisensäure, von WACKENRODER. — Chemische Untersuchung der Menschenhaare, von van LAER. — Zusammensetzung des Badeschwammes, nach POSSELT.

KL. MITTH. Rochen-Leberthran. — Farbloser Phosphor. — Kyanol und Pseuderythrin. — Künstliche Hefe. — Neue Platinverbindung des Cyans.

Ueber Darstellung und Eigenschaften des Solanins, von WACKENRODER (Schluss).

Das Solanin, welches beim Filtriren des heissen weingeistigen Auszuges aus dem Kalkniederschlage schon auf dem Filtrum auskrystallisirt war und dieses grösstentheils anfüllte, bildete nach dem Trocknen krystallinische Blättchen und Schuppen. Einer Beimengung von Kalk wegen wurde es aufs Neue in kochendem Weingeist von 84% aufgelöst. Beim Erkalten des Weingeistes schied sich ein Theil des Solanins als ein vollkommen weisses, nach dem Trocknen schuppig-krystallinisches Pulver ab. Unter dem Mikroskop erschien dasselbe als ein Haufwerk von losen, mehr und weniger deutlichen, aber zerbrochenen platten Prismen, gerade so wie das von OTTO dargestellte Solanin, das W. seiner gefälligen Mittheilung verdankt. An diesen Krystallen zeigen sich aber immer kleine Punkte. Man kann nicht umhin, dieses krystallisirte Solanin für das ganz reine Alkaloid anzusehen, dessen chemisches Verhalten als Norm gelten muss. Ausgezeichnet ist sein Verhalten zu festem Jod oder Jodwasser, welche die Auflösung des Solanins in einer S. intensiv braun oder braungelb färben. Kaum weniger charakteristisch ist die Färbung des Schwefelsäurehydrats durch das Solanin; die rothgelbe Auflösung wird beim Stehen purpurviolett, dann braun und zuletzt unter Abscheidung eines braunen Pulvers wieder farblos. Von concentrirter Salpetersäure wird das Solanin zwar farblos aufgelöst; beim Stehen an der Luft färbt sich aber die Auflösung rosenroth und zuletzt bräunlich. —

Digitized by Google

Der Weingeist, aus welchem sich dieses krystallisirte Solanin ausgeschieden hatte, hinterliess bei der Destillation das aufgelöst gebliebene Alkaloid nur im gelatinösen Zustande. Nach dem Austrocknen auf einem Filtrum erschien es als eine schwach gelbliche, harte, jedoch spröde, gummiartige, völlig amorphe Masse, die sich in ihrem chemischen Verhalten durchaus nicht von dem krystallisirten Solanin unterschied.

Das Solanin, welches sich aus dem heissen weingeistigen Auszuge des Solanin-Kalks beim Erkalten in Flocken reichlich abgeschieden hatte, erschien nach dem Auswaschen mit kaltem Weingeiste und völligem Austrocknen unter dem Recipienten der Luftpumpe als eine kreideweisse, an einzelnen Stellen nur schwach gelbliche, erdige und völlig amorphe Substanz. Beim Zerreiben zeigte es einen geringen Widerstand und gab ein lockeres, weisses Pulver. Bis auf eine sehr geringe Spur eines färbenden Stoffes konnte man keinen chemischen Unterschied zwischen diesem Solanin und dem krystallisirten wahrnehmen.

Das nach Entfernung des Weingeistes opodeldocartig hinterbliebene Solanin war nur wenig gelblich gefärbt. Um es vollständig zu reinigen und zugleich in den krystallinischen Zustand zu versetzen, wurde es abermals mit Weingeist von 84% erhitzt. Indessen erfolgte die Auflösung nur schwierig, offenbar deswegen, weil das Hydratwasser die Löslichkeit des Solanins in dem Weingeiste verringerte. Die gelbliche Lösung sonderte jedoch beim Abkühlen eine gute Menge gelatinösen Solanins ab, welches nach Auspressen zwischen Fliesspapier an der Luft zu einer hellgrauen, fast völlig durchsichtigen gummiartigen, mit weissen krystallinischen Punkten bedeckten Masse eintrocknete. Unter dem Mikroskope erschienen diese Punkte als eine Anhäufung unvollkommener Krystalle. Das in dem Weingeiste aufgelöst gebliebene Solanin wurde durch Zusatz eines gleichen Volumen Wassers grosseutheils in weissen voluminösen Flocken abgeschieden, welche aber bei sehr langsamem Austrocknen auf einem Filtrum in eine gelbliche, durchscheinende, spröde und hornartige Masse von ebenem, etwas splitterigem Bruch übergingen. Als nun endlich die übrig gebliebene wässrig-weingeistige Flüssigkeit durch Eindampfen concentrirt wurde, so bedeckte sie sich mit einer schwach bräunlichgelb gefärbten Haut, welche nach der Absonderung einzelne, ziemlich grosse Schuppen des Solanins darstellte, an denen durchaus keine Krystallisation zu entdecken war. In der gelblichen Flüssigkeit blieb jedoch noch eine beachtenswerthe Menge des Alkaloids zurück.

Man ersieht hieraus, dass das opodeldocartige, noch etwas gelblich gefärbte, und folglich nicht vollkommen reine Solanin durch blosse Behandlung mit Weingeist zwar grösstentheils nur amorphes, zum Theil aber auch krystallinisches Solanin liefern kann. Demnach wurden noch einige andere ähnliche Versuche mit dem trockenen gummiartigen und hellgrauen Solanin, dessen vorhin Erwähnung geschehen, angestellt. Als dasselbe mit Weingeist von 84% gekocht

Digitized by Google

wurde, löste es sich nur sehr schwierig und erst bei wiederholtem Kochen darin auf. Aus der heiss filtrirten Lösung schieden sich beim Erkalten ziemlich viel Flocken aus, welche, auf einem Filtrum eingetrocknet, unter dem Mikroskope als eine pulverig-krystallinische, mit einzelnen platten Prismen durchsetzte Massesich darstellten. Wurde aber ein Tropfen der Lösung auf einer Glastafel verdunstet, so zeigte der hinterbleibende Fleck nur eine dichte, meistens lineare Ablagerung weisser Körner und keine Krystalle. Hieraus folgt also abermals, dass die krystallinische Beschaffenheit des Solanins, wenn nicht lediglich, doch zum Theil abhänge von der Art der Abscheidung desselben aus seiner weingeistigen Lösung. Sie kann daher für sich nicht als nothwendige Bedingung eines reinen Solanins betrachtet werden, eben so wenig, wie dieses bei der Catechusäure z. B. der Fall ist. Gleich dieser Säure vereinigt sich auch das amorphe Solanin mit Wasser zu einem wirklichen oder nur scheinbaren Hydrat. Digerirt man das gummi- oder hornartige Solanin mit Wasser, so zergeht es allmälig zu einer weissen, milchigen, beim Reiben stark schäumenden Flüssigkeit. Wird das trockene gummiartige Solanin mit Weingeist von 84% gekocht, so löst sich nur wenig davon auf, und scheidet sich beim Erkalten des Weingeistes theils in Körnern, theils in Flokken ab, welche nach dem Trocknen auf einem Filtrum eine krystallinische Beschaffenheit, selbst einzelne platte Prismen zeigen können. Als das ungelöst gebliebene Solanin wieder in Schwefelsäure aufgelöst, durch Kalk gefällt und nun in heissem Weingeist gelöst wurde, so schied sich beim Erkalten eine gleichsam krystallinische Gallerte ab. Etwas von dieser Gallerte auf einer Glastafel eingetrocknet, hinterliess ein weisses Pulver, welches unter dem Mikroskope undeutlich krystallinisch erschien. Ein anderer Theil der Gallerte wurde mit 90% Alkohol geschüttelt. Die geringe Löslichkeit des Solanins in so starkem Alkohol veranlasste nur die bessere Absonderung der Gallerte, welche nun zu Häuten und Körnern eintrocknete.

Aehnliche Versuche zur Umwandlung des amorphen Solanins in krystallinisches durch blosse Behandlung mit Weingeist wurden auch mit dem gelblichen amorphen Solanin vorgenommen. Hierbei ergab sich aber, dass der anhängende gelbe Farbstoff allerdings die Krystallisation grösstentheils oder ganz verhindere. Man kann diesen Farbstoff theils durch Behandlung der Gelatina mit ammoniakalischem Weingeiste, theils, und noch besser durch Kalk entfernen. Das letztere Verfahren ist auch fast nur allein möglich, wenn die Gelatina einmal eingetrocknet ist. Nach der Auflösung des Solanins in verdünnter Schwefelsäure fügt man Kalkhydrat in nicht allzu grosser Menge hinzu. Das Solanin wird wieder vollständig gefällt. Der getrocknete Kalk giebt mit heissem Weingeiste von 84% wenigstens bei der ersten Auskochung eine farblose Flüssigkeit, aus welcher sich das Solanin entweder in Flocken abscheidet, die nach dem Trocknen krystallisch erscheinen, oder als Gallerte, die beim Trocknen pulverig wird. Die späteren Auskochungen mit Weingeist pflegen eine gelbliche Flüssigkeit zu geben, aus denen man nur amorphes Solanin erhält.

Digitized by Google

Endlich wurden die Versuche noch darauf gerichtet, das reine krystallinische Solanin durch blosses Auflösen in Weingeist in amorphes zu verwandeln. In der That, als das reine weisse pulverige Solanin, welches unter dem Mikroskope aus zerbrochenen platten Prismen bestehend sich darstellt, in heissem Weingeiste aufgelöst wurde, so konnte nur ein sehr kleiner Theil desselben wieder krystallinisch erhalten werden. Der grösste Theil erschien gallertartig, besonders nach langsamer Verdampfung des Weingeistes.

Eine besondere Erwähnung verdient noch die Neigung des Solanins, sich in feinen, auch bei starker Vergrösserung amorph erscheinenden Körnern abzuscheiden. Nicht blos zeigen sie sich in dem gallertartigen Rückstande bei dem Verdunsten der weingeistigen Lösung des Solanins auf einer Glastafel, sondern auch an den prismatischen Krystallen unter dem Mikroskop, bald mehr, bald weniger häufig. Von einer fremdartigen Substanz schienen sie nicht herzurühren. Der wenn gleich schwache, unangenehme, nauseose Geruch, welchen das Solanin, besonders das nicht ganz weisse, beim Auflösen in Schwefelsäure, so wie auch beim Kochen mit Weingeist zeigt, dürfte indessen dem Alkaloide nicht eigenthümlich sein. (*Arch. d. Pharm. XXXIII. p.* 59—68.)

Ueber die Eisensäure, von Wackenroder.

Die neuerdings von Trommsdorff empfohlene Abänderung der Frémy'schen Darstellungsmethode für die Eisensäure besteht bekanntlich in dem angemessenen Erhitzen eines vorbereiteten innigen Gemenges von Eisenfeile und Salpeter in einem Schmelztiegel. Nach mehreren in W's Laboratorio angestellten Versuchen ist es jedoch nicht ganz leicht, den rechten Temperaturgrad hierbei zu treffen. Ist der Tiegel zu heiss, so schmilzt der Salpeter, und dann wird auch bei noch so starker Erhitzung keine Verpuffung bewirkt. In solchem Falle bleibt nichts anderes übrig, als die Masse in einen eisernen Mörser auszugiessen und sie alsdann in den aufs Neue erhitzten Tiegel wieder einzutragen.

Am besten gelingt die Darstellung, wenn ein grosser Schmelztiegel von 1 bis 1½ *Cl.* Wasser Raumesinhalt so stark erhitzt wird, dass derselbe am Boden und ein Paar Zoll über demselben schwach, aber deutlich rothglüht. Auf diese Weise bekommt der Tiegel gerade die Temperatur, welche zur Verpuffung nothwendig ist. Man wirft alsdann ein inniges Gemenge von 12 Grm. getrocknetem Salpeter und 6 Grm. feinstem Eisenpulver auf einmal mitten in den Tiegel hinein, oder noch besser ein wenig auf die Seite, so dass der Salpeter nicht in den Fluss kommt. Zuweilen vergehen einige Secunden, ehe die Reaction beginnt. So wie sie aber eintritt, schwillt die Masse an, wird rothglühend und verpufft lebhaft, aber ohne Gefahr, ziemlich so, wie Gemenge von Schwefelantimon und Salpeter. Der ent-

Digitized by Google

weichende weisse Dampf kann wohl in nichts anderem, als in Kali bestehen. Während des Verpuffens, oder doch gleich nachher, hebt man den Tiegel aus dem Feuer, nimmt die etwas weiche, bröcklige Masse mit einem eisernen Löffel heraus und zerreibt sie in einem Mörser. Das gröbliche, grünlich-graue Pulver muss schnell in ein gut schliessendes Glas eingetragen werden. Es wird an der Luft sehr bald feucht und dadurch zersetzt. Beim Uebergiessen mit Wasser löst sich ein Theil mit dunkel kirschrother, bei Verdünnung mit amethystrother Farbe auf. Allein schon nach einigen Augenblikken zersetzt sich die Eisensäure, es scheidet sich rothgelbes Eisenoxyd, (vielleicht ein Superoxyd) ab, und die Flüssigkeit entfärbt sich. Diese Entfärbung scheint nur durch die salpetrige Säure, welche in der stark alkalisch reagirenden Flüssigkeit enthalten ist, bewirkt zu werden. Frémy hat schon angegeben, dass man Verbindungen der Eisensäure mit den Basen auch auf nassem Wege erhalten könne. Doebereiner hat schon bei der Versammlung der Naturforscher und Aerzte in Braunschweig bei Gelegenheit der Mittheilung von Poggendorff über das Entstehen der Eisensäure beim Hindurchströmen des galvanischen Stromes durch gewisses, in Kalilösung hängendes Gusseisen, bemerkt, dass es ihm gelungen sei, die Eisensäure hervorzubringen mittels Chlors, welches er einwirken liess auf eine Kalilösung, in welcher Eisenoxydhydrat suspendirt war. W. hat gefunden, dass, wenn etwa 5 Gran frischgefälltes, gut ausgewaschenes und zwischen Fliesspapier gepresstes Eisenoxydhydrat in einer Lösung von 10 Grm. Kalihydrat in 16 Grm. Wasser suspendirt und alsdann Chlorgas rasch hindurch geleitet wird, sich das Eisenoxyd nach einigen Minuten unter Erwärmung der Flüssigkeit vollkommen auflöst. Ist die Kalilösung mehr verdünnt, oder die Menge des Eisenoxyds bedeutend grösser, so bleibt die Flüssigkeit farblos.

Die Lösung des eisensauren Kalis hat eine dunkelkirschrothe Farbe, und ist in Masse ganz undurchsichtig. Es scheidet sich aus derselben bald etwas chlorsaures Kali ab, darum verdünnt man sie zweckmässig mit einem gleichen Volum Wasser. Sie hält sich alsdann unverändert, selbst beim Stehen an der Luft, und ist daher zu chemischen Versuchen geeigneter, als die Lösung der geglühten Masse. Berücksichtigung verdient der Umstand, dass gewöhnlich in dem kaustischen Kali Kohlensäure enthalten ist, die aus der kirschrothen Flüssigkeit erst allmälig entweicht und die Stöpsel der Gläser herauswerfen kann. Uebrigens verhält sich diese Lösung im Wesentlichen ganz so, wie die Lösung des durch Glühen hervorgebrachten eisensauren Kalis. Nur darin unterscheidet sie sich, dass sie mit reinem Wasser sehr stark verdünnt werden kann, ohne sich zu zersetzen. Die Lösung bleibt viele Tage lang schön amethystroth und ganz so wie die Lösung des übermangansauren Kalis gefärbt.

Beide Lösungen werden durch Schwefelwasserstoff und durch Schwefelammonium sogleich dunkelgrün gefärbt von Schwefeleisen, dessen Zusammensetzung vielleicht der Eisensäure entspricht. Von Säuren werden sie sogleich entfärbt, indem Eisenoxyd oder Oxydul-

Digitized by Google

salze entstehen. Alle Metallsalze, so wie auch Alaun, entfärben ebenfalls die Lösungen sogleich, indem mit den Basen der Metallsalze zugleich Eisenoxyd niederfällt. Wenn man eine nur bis zur vollständigen Zersetzung reichende Menge von Eisenchlorid oder Kupfervitriol der chlorhaltigen Auflösung hinzufügt, so bleibt jedoch die geklärte Flüssigkeit mehrere Tage lang pfirsichblüthroth gefärbt. Chlorcalcium und Bittersalz geben rosenrothe Niederschläge von eisensauren Salzen, die sich aber fast augenblicklich wieder zersetzen. Die Eisensäure scheint keine festen Verbindungen mit dem Kalk und der Talkerde geben zu können, wenigstens nicht in Begleitung von chlorigsaurem oder salpetrigsaurem Alkali. Dahingegen bringt Chlorbaryum einen permanenten cochenillrothen Niederschlag hervor in beiden Auflösungen. Salmiak, kohlensaures Ammoniak und Kaliumeisencyanür entfärben die kirschrothen Lösungen momentan. Eben so, aber nur langsamer entfärbend wirken Aetzammoniak und Weingeist. Die Lösung des durch Glühen dargestellten eisensauren Kalis wird auch durch kohlensaures Natron und durch Chlornatrium langsam zersetzt, während dieses bei der chlorhaltigen Flüssigkeit nicht der Fall ist. Da schon das Verdünnen der beiden Lösungen mit reinem Wasser von gleichem Erfolge begleitet ist, so kann das Verhalten dieser beiden Reagentien nicht auffallen. Jedoch wird die Farbe der letzteren Flüssigkeit durch Chlornatrium mehr ins Rothe, durch das kohlensaure Natron mehr ins Blaue übergeführt. Ein Zusatz von letzterem Salze vermehrt die Beständigkeit der Eisensäure. Die Lösungen der eisensauren Alkalien mit Ueberschuss an Alkali können recht wohl durch Papier filtrirt werden, ohne dass die Zersetzbarkeit der Eisensäure dadurch auffallend vermehrt würde.

Der eisensaure Baryt scheint keinerlei Veränderung zu erleiden beim Auswaschen und Trocknen an der Luft. Er enthält aber gewöhnlich Kohlensäure. Indessen wird es nicht sehr schwierig sein, die Einmengung dieser Säure zu vermeiden, oder sie doch bei der Analyse des genannten Salzes in Anschlag zu bringen. Das getrocknete Barytsalz wurde bisher nur von ziegelrother oder rosenrother Farbe erhalten. In der Glasröhre erhitzt, entfärbt es sich sogleich. Von der Salpetersäure wird es sofort klar und farblos aufgelöst unter Entweichung von Kohlensäure, die ohne Zweifel mit Sauerstoffgas gemengt ist. Merkwürdig ist es, dass das Salz von verdünnter Schwefelsäure, wenigstens nicht in der Kälte sogleich zersetzt wird, sondern blassroth gefärbt bleibt.

Kupferoxydhydrat einer solchen Einwirkung ausgesetzt, schien unverändert zu bleiben. Es entstand zuletzt eine grünliche kupferhaltige Flüssigkeit mit einem bläulich-grünen Bodensatze.

Nickeloxydhydrat verwandelte sich nur in Superoxyd, die Flüssigkeit blieb farblos.

Wird Manganoxydhydrat oder auch pulveriges kohlensaures Manganoxydul mit einer starken Kalilösung aus 1 Th. kaustischem Kali und 4 Th. Wasser übergossen und Chlorgas in die Flüssigkeit geleitet, so entsteht eine schön rothe Lösung von übermangansaurem

Digitized by Google

Kali. Indessen wird die Uebermangansäure unter diesen Umständen nicht so leicht und immer langsamer gebildet, als die Eisensäure. Das kohlensaure Manganoxydul scheint sich besser dazu zu eignen, als das Oxydhydrat. Bei starker Concentration der Kalilösung erfolgt ebenfalls weniger leicht eine rothe Färbung der Flüssigkeit. Selbst sehr verdünnte Lösungen färben sich allmälig roth, sobald nur ein Ueberschuss von Kali übrig bleibt. (*Ann. der Ph. XXXIII. p.* 41—46.)

Chemische Untersuchung der Menschenhaare, von van Laer.

Zu folgenden, in Mulder's Laboratorium angestellten Versuchen wurden dunkelblonde, von Pomade und ätherischen Oelen, auch eingemengten grauen Haaren freie, im Mittel einen Fuss lange und daher an den Enden schon etwas hellere Haare verwendet. Man weichte sie einige Stunden in Wasser ein, wusch sie in einem Siebe mit W., spülte sie dann mit dest. W. ab, trocknete sie bei 50—60° C. und zerschnitt sie in zolllange Stücke.

Mit kochendem Aether bis zur Erschöpfung behandelt veränderten sie ihr Ansehen nicht; die trübe, schwach nach Schwefelwasserstoff riechende, mit der Zeit einige Flocken absetzende Lösung hinterliess beim Verdunsten einen wässrigen Rückstand mit aufschwimmenden Oeltropfen und zu Boden fallenden grauen Flocken; man verdampfte vollends zur Trockne, behandelte den Rückstand wieder mit kochendem Aether und filtrirte heiss. Dabei blieben die grauen Flokken zurück. Beim Erkalten der Lösung schied sich ein weisses festes Fett (*A*) ab, und ein ganz ähnliches (*B*) bei weiterer Concentration. Als man die Lösung nun auf — 12° abkühlte, entstand eine neue Abscheidung (*C*) eines festen, krystallinischen, auch nach dreimaligem Umkrystallisiren aus Alkohol noch gelb gefärbten Fettes. Die rückständige Lösung wurde verdampft.

Durch achtmalige Behandlung der mit Aether erschöpften Haare mit kochendem Alkohol von 0,878 erhielt man anfangs nach Schwefelwasserstoff riechende Auszüge, welche beim Abdestilliren im Wasserbade wieder graue Flocken und ein rothbraunes butterartiges Fett hinterliessen. Letzteres wurde wieder in Alkohol gelöst und schied bei — 7° ein durch wiederholte Auflösung ganz weiss werdendes festes Fett (*D*) ab; bei weiterer Abkühlung trat noch eine ähnliche Abscheidung (*E*) ein. Die rückständige Lösung wurde dann verdampft, der Rückstand mit dem aus dem Aether zuletzt erhaltenen vereinigt und die Masse mit Terpentinöl behandelt; dabei blieb ein rothbrauner Extractivstoff zurück, während ein öliges Fett in Auflösung ging, das man durch Abdestilliren des Terpentinöls mit Wasser wieder erhielt.

Von den genannten Bestandtheilen waren die grauen Flocken, welche ohne zu schmelzen mit Hinterlassung einer weissen Asche verbrannten, nur abgelöste Haarschüppchen und mechanisch beigemengte

Digitized by Google

Unreinigkeiten. — Unter den festen Fetten schmolz *A* bei 49°, war körnig, nicht glänzend, etwas fettig anzufühlen, gut löslich in heissem, wenig in kaltem Alkohol, gut löslich in heissem Aether, aber beim Erkalten sich aus diesem nicht abscheidend. Mit Metallsalzen entstanden keine Niederschläge, wohl aber fällte Wasser die ätherische und alkoholische Lösung. Die Lösungen reagirten nicht sauer. Kalilauge gab eine Auflösung, aus welcher Salzs. Margarinsäure abschied. Also Margarin. — *B* schmolz bei 60°, löste sich in warmem Alkohol leicht zu einer sauer reagirenden, durch Metallsalze fällbaren Lösung, wenig in kaltem Alkohol, besser in kaltem Aether; also Margarinsäure. *C* verhielt sich als ein bei 52° schmelzendes Gemenge von Margarins. und Margarin und *D* als ein bei 30° schmelzendes Gemenge von Margarinsäure und Elain. — *E* war braun gefärbt und enthielt noch Extractivstoff. — Das vom Extractivstoffe getrennte flüssige Oel verhielt sich wie ein margarinhaltiges Elain. Beim Verdampfen riecht es stark nach Haaren und säuerlich, enthält also vielleicht eine flüchtige Fettsäure. Der Extractivstoff war roth gefärbt, in W. beim Kochen z. Th. löslich (der lösliche Theil ist durch Sublimat und Bleiessig fällbar, und giebt auch mit Silberlösung und Platinchlorid schwache Niederschläge), gab durch Erhitzung auf 120° ein stark saures, durch Bleiessig, Silbersalpeter und salpetersaures Quecksilberoxydul nicht fällbares Destillat; ein mit der wässrigen Lösung befeuchteter Platindraht färbte die Spiritusflamme gelb und beim Kochen mit Aetzkali und salpeters. Silber fand Silberreduction Statt. Es ist die Substanz also in der That das Gemenge von alkoholischem und wässrigem Extractivstoffe (dem Fleischextract ähnlich) mit Chlornatrium, Chlorkalium und milchsaurem Ammoniak, welches nach Berzelius von den Rückständen der Hautausdünstung abzuleiten ist.

Ein Farbstoff wird aus blonden Haaren durch Alkohol und Aether nicht ausgezogen. Durch mehrmaliges Behandeln mit kochendem Wasser werden dunkelblonde Haare röthlich, aber dabei entweicht schon als Zeichen von Zersetzung Schwefelwasserstoff.

Die durch W., Alkohol und Aether erschöpften und wieder getrockneten, scheinbar ganz unveränderten Haare verändern sich auch bei längerer Berührung mit Kalkwasser, Barytwasser und Ammoniak nicht. Kalilauge wirkt dagegen ein und giebt bei einiger Concentration unter Entwicklung von Ammoniak eine graubraune Lösung, aus welcher Säuren Protein fällen. Entwicklung von Schwefelwasserstoffammoniak oder Ausziehung schwefelhaltiger Oele wurde nicht bemerkt. Essigs. und verdünnte Salzs. wirken auf die Haare nicht ein. Concentrirte Salzsäure giebt mit der Zeit eine Lösung, die an der Luft die bekannten Farbeveränderungen der Proteinverbindungen erleidet. Verdünnte Salpeters. wirkt nicht ein, conc. Salpeters. färbt die Haare orangegelb und löst sie allmälig unter Entwicklung von Stickstoffoxydgas und Bildung von Xanthoproteinsäure auf. Verdünnte Schwefels. wirkt nicht ein, concentrirte entfärbt die Haare nicht, verwandelt sie aber in eine gallertartige Masse. Die von Vauquelin bemerkte Auf-

Digitized by Google

lösung der Haare in Salzsäure und Schwefels. mit rosenrother Farbe unter Abscheidung verschiedener gefärbter Oele je nach der Färbung der Haare konnte der Verf. nicht wahrnehmen.

Vertheilt man die Haare in Wasser und leitet Chlorgas hindurch, so entfärben sich die Haare allmälig, verändern aber selbst nach acht Tagen ihre Form nicht. Wäscht man sie dann mit Wasser ab, bis dieses nicht mehr sauer abfliesst und trocknet sie, so erscheinen sie rauh, drahtförmig, der gelben Seide ähnlich (die Chlorverbindung des Pferdehaars ist mehr hochgelb gefärbt). Sie riechen noch wochenlang nach chloriger Säure, in Ammoniak lösen sie sich unter Stickstoffentwicklung auf und können bei 120° ohne Veränderung getrocknet werden. Die Analyse dieser Chlorverbindung von Pferdehaaren und und Menschenhaaren gaben folgende Resultate:

	Menschenhaar.		Pferdehaar.		Chlorigs. Protein nach Mulder*.	
C	49,02	46,67	48,07	48,15	40	48,76
H	6,08	6,08	5,93	5,94	62	6,16
N	14,09				10	14,11
O					12	19,13
Cl_2O_3	12,61		12,61		1	11,84

Dass die Verbindung wirklich chlorigs. Protein von einer unter diesen Umständen nicht vollkommen zu erwartenden Reinheit ist, ergiebt sich auch dadurch, dass man durch Auflösung der Verbindung in Ammoniak, Abdampfung und Ausziehung des Salmiaks aus dem Rückstande durch Alkohol, Oxyprotein erhält, jedoch im wasserfreien und daher schwerer löslichen Zustande:

C	52,35	40	52,44
H	6,67	62	6,64
N	15,07	10	15,19
O		15	25,73

Durch Chlor werden also alle Bestandtheile der Haare ausser der die Hauptmasse bildenden Proteinverbindung zersetzt und entfernt, und die fast reine Verbindung der letzteren mit Chlor gebildet. — Bei der Einwirkung des Chlors auf Haare zeigt sich zuerst eine Auflösung in Fäserchen, offenbar weil durch das Chlor nicht allein Salze und Schwefel, sondern auch ein die aus Proteinverbindung bestehenden primitiven Haarfasern zusammenhaltender eigenthümlicher Bindestoff entfernt wird. Die vom chlorigs. Protein getrennte Flüssigkeit enthält etwas chlorigs. Protein gelöst, beim Abdampfen wirkt die freie Salzsäure der Lösung darauf und es entsteht Humin. Die Gegenwart des aufgelösten Proteins macht jedoch eine weitere genaue Untersuchung der Flüssigkeit unmöglich.

Die mit Alkohol und Aether ausgezogenen Menschenhaare wurden nun in Kalilauge (36 Wasser, 1 Kali) bei 30—40° aufgelöst, wobei sich (leichter und schneller, als bei gleicher Behandlung von

* Vergl. Centralbl. 1840. p. 513—517.

Digitized by Google

Fibrin und Albumin) Ammoniak entwickelte, von den vorigen schwarzen Theilchen abfiltrirt und das gelbe Filtrat durch Essigs. gefällt. Der ausgewaschene und bei 120° getrocknete Niederschlag war reines Protein, denn er enthielt 54,38 C, 7,03 H, 16,91 N (0,7 Asche), was mit der Formel des Proteins $C_{40}H_{62}N_{10}O_{12}$ sehr gut übereinstimmt. — Eine ähnliche Einwirkung, nur langsamer, äussert Kalkhydrat auf das Haar.

Nachdem das Protein aus der alkalischen Lösung gefällt ist, kann durch neuen Säurezusatz noch ein Niederschlag erhalten werden, welcher bei den verschiedensten Bereitungsweisen constante Zusammensetzung hat, wenn nur das Protein sorgfältig ausgefällt war. Scheerer schied diesen Körper durch Essigsäure ab, der Verf. durch Salzsäure. Beider Analysen stimmen überein und zeigen, dass der Niederschlag ein Protein-Bioxyd ist — während das früher bekannte Oxyprotein nun Protein-Tritoxyd heissen muss:

	van Laer.	Scheerer.		
C	53,44	53,53	40	53,36
H	7,04	7,06	62	6,75
N	14,51	14,80	10	15,45
O			14	24,44

Dieses Proteinbioxyd ist ein hellgelber N., bildet beim Trocknen eine schwarze, glänzende harzartige Masse, durch Zerreiben ein dunkelgelbes Pulver; verbrennt unter Horngeruch, ist in kaltem Wasser unlöslich, färbt aber siedendes Wasser gelblichweiss und wird dabei klebrig; in Alkohol löst es sich gar nicht, wohl aber in warmer verdünnter Essigsäure und verdünnten Mineralsäuren; diese Lösungen werden durch gelbes und rothes Blutlaugensalz, Gallustinctur, Kali, Bleizucker gefällt; starke Salpetersäure färbt es nicht so stark gelb, als Protein; mit Ammoniak und Kali giebt es Lösungen, aus denen es durch verdünnte Säuren wieder unverändert gefällt wird.

Behandelt man die alkalische Auflösung der Haare, aus der das Protein gefällt ist, mit Chlor, so erhält man erst chlorigs. Protein und dann durch längere Einwirkung des Chlors eine ähnliche Verbindung des Proteinbioxyds, welche 2 Atome Stickstoff weniger und 5 At. Sauerstoff mehr, als das chlorigsaure Protein, also ein neues, fünffaches Proteinoxyd enthält, das sich bildet, indem 2 At. Stickstoff 6 H an sich ziehen und Ammoniak bilden, während 3 O an das Proteinbioxyd (minus 2 N) gehen:

C	46,16	45,83	45,74	40	46,34
H	5,74	5,85	5,77	62	5,87
N		11,25		8	10,75
O				17	25,78
Cl_2O,	11,89	12,77		1	11,26

Die neue Chlorverbindung ist weissgelb, nach dem Trocknen durchscheinend, riecht lange nach chloriger S., schmilzt, wenn sie nicht gut getrocknet ist, schon bei 35°, verbrennt schwierig ohne Rückstand unter Safrangeruch, ist in absolutem Alkohol völlig löslich, löst sich nicht in W., scheidet aber beim Kochen damit eine weisse, kleb-

Digitized by Google

rige, in Essigsäure lösliche Substanz ab, löst sich in Ammoniak und Kali und wird durch Säuren unverändert gefällt; auch in Salpetersäure löst sie sich ohne gelbe Färbung auf, und die Lösung wird von Blutlaugensalz geröthet, ohne einen N. zu bilden.

Die Bildung dieses Proteinbioxyds hängt mit der Zersetzung des Schwefelproteins in den Haaren zusammen; so wie sich bei Behandlung des chlorigs. Proteins mit Ammoniak 3 At. O mit dem Protein vereinigen lassen, so geht hier der durch Bildung des Schwefelkaliums frei werdende Sauerstoff des Kali gleich an das Protein. Da nun sehr verdünnte Kalilauge aus den Haaren wohl Schwefel abscheidet, aber ohne Schwefelkalium zu bilden, so erhält man auch aus verdünnten Lösungen der Haare in Alkalien mehr Protein, als Proteinbioxyd. Die vollständige Zersetzung, bei welcher gar kein Protein, sondern nur Bioxyd entstehen würde, tritt nie ein. — Das Schwefelprotein der Haare ist übrigens, wahrscheinlich durch Einwirkung der Bestandtheile der Salze sehr zersetzbar, da sich schon durch Kochen der Haare mit W., Alkohol und Aether Schwefelwasserstoff entwickelt.

Die Elementaranalyse der mit Alkohol und Aether ausgezogenen, bei 120° getrockneten blonden Menschenhaare ergab:

C	50,65	51,53	53	50,12
H	6,36	6,69	82	6,33
N	17,14	17,94	16	17,52
S	5,0		2	4,99
O			17	21,03

Scheerer erhielt für C und H ganz übereinstimmende Resultate. Man kann also das Haar ansehen als $C_{41} H_{62} N_{10} O_{12} S_2 + C_{13} H_{20} N_6 O_5$, wonach der Bindestoff, welcher die Rolle des Zellgewebes in den Muskeln spielt, ein dem Protid, Erythroprotid u. Leim analoger Stoff wäre. Aus dem bisher Erwähnten lässt sich schliessen, dass er in Aether, Alkohol und kaltem W., so wie in Essigsäure unlöslich, dagegen in kochendem W., in Alkalien und Mineralsäuren löslich ist, dass er mit Chlor keine chlorigs. Verbindung, wie der Leim giebt und dass er durch Kali völlig zersetzt zu werden scheint. Auch bei Behandlung mit kochendem W. und selbst im Papin'schen Topfe lässt sich kein Leim aus den Haaren erhalten, wie man weiterhin sehen wird.

Der Schwefel- und Phosphorgehalt der Haare wurde vom Verf. durch directe Oxydation mit Salpetersalzsäure — die zuweilen mehrtägiges Kochen erfordert, bestimmt. Man erhielt:

	S.	P.
Braunes Haar	4,98 p. c.	—
	5,44	0,594 p. c.
Schwarzes Haar	4,85	
	5,24	
Rothes Haar	5,02	
Graues Haar	4,95	
	4,63	0,465

Digitized by Google

Man sieht, dass die Farbe der Haare nicht mit dem Schwefel- und Phosphorgehalte zusammenhängt, und dass die Haare merkwürdig viel Schwefel enthalten.

Das Schwefelprotein der Haare ist = C_{40} H_{62} N_{10} O_{12} S_2 und 12 At. dieses Schwefelproteins enthalten 2 At. Phosphor. Das Schwarzwerden der Haare durch Metalle ist nun nicht schwer zu erklären.

Auch die Salze der Haare tragen nichts zur Farbe bei, wie folgende Zusammenstellung der gefundenen Aschenbestandtheile zeigt:

	Asche.	In W. lösl. Salze *.	Eisenoxyd.	Kieselerde, schwefelsaurer und phosphors. Kalk.
Braunes Haar	0,54	0,17	0,058	0,312
	1,10	0,51	0,390	0,200
	0,32			
Schwarzes Haar	1,02	0,29	0,214	0,516
	1,15			
Rothes Haar	1,30	0,93	0,170	0,200
	0,54	0,27	0,270	0,000
	1,85			
Graues Haar	1,00	0,24	0,232	0,528
	0,75			

Es ist schon erwähnt worden, dass es dem Verf. eben so wenig gelang, verschieden gefärbte Oele oder Fette aus den Haaren von verschiedener Farbe auszuziehen. So dass sich also der Grund der verschiedenen Haarfarbe chemisch nicht nachweisen lässt. Die Unterschiede sind ähnliche, nur in der Anordnung der Theilchen wahrscheinlich begründete, wie zwischen dem gelben und weissen Albumin, dem grauen Fibrin, dem schwarzen Protein. Dabei werden auch die zuweilen beobachteten plötzlichen Veränderungen der Haarfarbe während des Lebens erklärlicher, als durch chemische Verschiedenheiten.

Das Haar besteht also aus einem, wahrscheinlich die Primitivfasern bildenden, sehr schwefelreichen in Essigsäure unauflöslichen und selbst unter hohem Druck an kochendes Wasser nur wenig abgebenden Schwefelprotein, einem dem Leime ähnlichen, aber davon bestimmt verschiedenen Bindestoffe und denselben Salzen, welche sich im Blutserum finden. Der Schwefelgehalt der Haare erklärt sich vielleicht dadurch, dass, wenn aus dem Albumin des Serums Fibrin entsteht, die Hälfte des Schwefels im ersten frei werden muss, so dass eine Verbindung zwischen Fibrinbildung (Muskelwachsthum) und Haarwachsthum Statt finde. Vielleicht können auch schwefelsaure Salze im Körper in Sulfurete übergehen. — Es wird nun nicht schwierig sein, das Verhalten der Haare noch unter einigen anderen Umständen zu verstehen.

---

* Chlornatrium, schwefels. Magnesia und schwefels. Kalk.

Digitized by Google

Verdünnte Schwefels. löst nach mehrstündigem Kochen die Haare unter Zurücklassung einiger schwarzen Flocken auf. Die Lösung wird durch Alkalien leicht gefällt. Die Flocken betragen ungefähr ½ p. c. der Haare, sie sind wahrscheinlich aus dem Bindestoffe entstanden und enthalten einen in Kali löslichen und einen darin unlöslichen, mit Bleioxyd verbindbaren Körper, verhalten sich überhaupt den Humussubstanzen ähnlich. — Die schwefels. Lösung enthält schwefels. Ammoniak, Schwefel und ein eigenthümliches Zersetzungsproduct des *Proteins*. Kocht man die Haare in einer Retorte mit Schwefelsäure, so enthält das Destillat Ameisensäure, aber keinen Schwefelwasserstoff.

Verdünnte Salzsäure löst im Kochen die Haare unter ähnlichen Erscheinungen, wie andere Proteinverbindungen.

Salpetersäure löst die Haare in der Kälte unter Gasentwicklung ohne Rückstand zu einer braunen Flüssigkeit, die nach dem Erhitzen Oxalsäure enthält. Bei längerer Einwirkung starker Salpeters. werden die Haare ganz zersetzt, es entsteht Zuckersäure, dann Oxalsäure und Schwefelsäure. Geht man nicht zu weit, so bildet sich erst Xanthoproteinsäure von der durch Mulder bekannt gewordenen Zusammensetzung*; in einem Versuche enthielt die bei 120° getrocknete Säure 51,65 C, 6,45 H.

Durch langes Kochen mit verdünnter Essigsäure verändern sich die Haare nicht; mit concentrirter Essigsäure verlieren sie durch Zerstörung des Bindestoffs den Zusammenhang; die Lösung giebt dann mit Ammoniak einen sehr geringen weissen Niederschlag. Dieses Verhalten zu Essigsäure ist charakteristisch für das Schwefelprotein der Haare.

Kocht man Haare tagelang mit Wasser aus (wobei man sie an reinen Faden frei in der Flüssigkeit aufhängt, so werden sie nach mehreren Tagen röthlich, nehmen aber nur wenig an Gewicht ab. Die Abkochungen geben mit essigs. Blei einen weissen flockigen Niederschlag, welcher ein wenig Schwefelblei, etwas Chlorblei (keine Phosphorsäure) und eine organische Substanz enthält, die, aus dem Bleisalze abgeschieden, butterartig, rothbraun, in Alkohol völlig löslich erscheint und mit süsslich thierischem Geruche verbrennt. Wenn Bleizucker nichts mehr fällt, so giebt die Flüssigkeit noch mit bas. essigsaurem Blei einen N.; das Filtrat giebt beim Verdampfen ein gelbes, süsslich riechendes, sehr bitteres, hygroskopisches, in Wasser ganz, in Alkohol z. Th. lösliches Extract. Der Alkohol lässt ein graues Pulver ungelöst und eine durch bas. essigs. Blei fällbare Substanz, die Lösung giebt beim Verdampfen ein braunrothes Extract.

Die durch 8mal 48stündiges Auskochen mit Wasser mürbe gewordenen Haare wurden nun im Papin'schen Topfe unter 8½ Atmosphären Druck erhitzt. Sie wurden noch zerbrechlicher und dünner, lösten sich aber nur wenig auf. Das Wasser gab beim Verdampfen ein rothes Extract, welches durch Alkohol in dieselben Stoffe zerlegt wurde, wie das ohne erhöhten Druck erhaltene Extract.

---

* Centralbl. 1839. S. 242.

Digitized by Google

Das graue in Alkohol und Aether unlösliche Pulver ist in Wasser leichtlöslich, desgleichen in concentrirter Schwefels. (beim Erwärmen unter Entwicklung eines stechenden Geruchs und späterer Zersetzung), unter Bildung von Ameisensäure. In concentrirter Salpetersäure löst es sich in der Kälte nicht, giebt aber beim Erhitzen Oxalsäure und Xanthoproteinsäure. In Salzs. ist es leicht, in Ammoniak gar nicht, in Kalilauge nur beim Erwärmen unter Ammoniakentwicklung löslich. Die sauer reagirende wässrige Lösung giebt sowohl mit neutr. als mit bas. essigs. Blei, desgleichen mit Silberlösung Niederschläge. Der in Ammoniak lösliche Silberniederschlag löst sich zwar beim Kochen mit der Flüssigkeit wieder auf, aber ohne Reduction. Auch salpeters. Quecksilberoxydul, Gallustinctur, Sublimat und Platinchlorid geben Niederschläge.

Das rothbraune Extract ist in Wasser und Alkohol mit schwach saurer Reaction löslich, in Aether unlöslich; schmeckt beissend scharf und bitter. Die wässrige Lösung giebt mit Bleiessig einen unbedeutenden, mit salpeters. Silber und Ammoniak einen reichlichen, chocoladebraunen, durch Kochen nicht schwarz werdenden Niederschlag. *(Annal. der Chem. und Pharm. XLV. p.* 147—183.*)*

Zusammensetzung des Badeschwammes, nach Posselt.

Bei 180—200° verlieren zwar die Badeschwämme ihre Elasticität, bleiben aber zäh und werden nicht pulverisirbar, weiterhin zersetzen sie sich ohne vorgängige Erweichung unter eigenthümlich stinkendem Geruche, indem sie W. und kohlens. Ammoniak entwickeln, und eine schwer verbrennliche Kohle hinterlassen. Die Aschenmenge ist wegen der Schwierigkeit vollständiger Entfernung alles anhängenden Sandes nicht constant. Im Mittel beträgt sie 3,5 p. c. und enthält Kieselerde, Eisen, phosphors., kohlens. und schwefels. Kalk und etwas Jodkalium.

Mehrstündiges Kochen mit W. verändert den Schwamm nicht; Alkohol und Aether ziehen kleine Mengen Fett aus. Verdünnte Säuren und Essigsäure wirken nicht ein. Conc. Schwefels. färbt sich dunkel damit, giesst man sie nach einiger Zeit ab, so fällen weder Wasser noch Ammoniak Etwas daraus; die gewaschnen Schwämme selbst haben ihre alte Farbe, sind in W. noch eben so unlöslich, aber brüchig. Mässig conc. Salpeters. löst die Schwämme bei längerer Digestion fast ganz auf; der ungelöste, weiche Theil ist in kochendem W. unlöslich, in Ammoniak löst er sich mit goldgelber Farbe, in Kali mit rother Farbe, die Lösungen werden von Gallustinctur, nicht aber von Sublimat und Blutlaugensalz gefällt. Die salpetersaure Lösung wird von Ammoniak nicht gefällt. Durch Kochen mit conc. Salpeters. wird die Schwammsubstanz unter Gasentwicklung zerstört. Concentrirte Salzs. löst bei längerer Digestion den grössten Theil der Schwämme auf, ohne Blaufärbung; die Lösung wird weder von Am-

Digitized by Google

moniak, noch von Sublimat und Blutlaugensalz gefällt. Aetzammoniak wirkt nicht ein. Aetzkali dagegen löst sie schon in der Kälte unter Ammoniakentwicklung mit gelber Farbe vollständig auf; bei gewisser Concentration ist die Lösung roth, wird aber durch längeres Kochen braun, endlich dick und zähe, wobei die Ammoniakentwicklung fortgeht und sich mit einem unangenehmen Beigeruche verbindet. Eine kalt gesättigte Lösung giebt durch Säuren einen geringen, in Säureüberschuss sehr leicht wieder auflöslichen Niederschlag; dabei entwickelt sich Kohlensäure und etwas Schwefelwasserstoff. Auch bei Behandlung der Schwämme mit Chlor entsteht etwas Schwefelsäure, daher sie offenbar Schwefel enthalten. In Barytwasser lösen sich die Schwämme im Kochen mit rother Farbe auf. — Die Elementaranalyse der durch Aether, Alkohol und verdünnte Salzsäure gereinigten, mit W. ausgewaschenen und bei 100° getrockneten, 3,59 p. c. Asche enthaltenden Schwammsubstanz gab nach Abzug der Asche folgende Resultate:

C	49,11	48,75	48,74
H	6,25	6,35	6,27
N	15,90	16,40	16,40
O u. S	28,74	28,50	28,59

was der Formel C_{44} H_{75} N_{13} O_{22} entspricht. Die Schwammsubstanz ist also keine Proteinverbindung.

Löst man sie in kochendem Barytwasser auf, fällt dann den Baryt durch Kohlensäure (wobei nur wenig durch Gallussäure fällbare organische Substanz mit niederfällt) und versetzt das Filtrat mit essigs. Blei, so entsteht ein geringer N. Die aus diesem N. abgeschiedene organische Substanz ist braun, leichtlöslich in W., unlöslich in Alkohol, fällbar durch Gallustinctur, nicht durch Blutlaugensalz u. Sublimat. — Die vom Bleiniederschlage abfiltrirte Flüssigkeit giebt, durch Schwefels. von Blei und Baryt befreit u. im Wasserbade abgedampft, einen braunen, zerfliesslichen Rückstand, der durch Alkohol in zwei Theile geschieden wird. — Der unlösliche Theil ist sehr schwer auszutrocknen, er giebt durch Digestion mit Bleioxyd eine lösliche Bleiverbindung, die beim Abdampfen z. Th. unlöslich wird und 17,5 p. c. Bleioxyd enthält. Die organische Substanz in der Verbindung enthält:

C	46,48	45,85	46,33
H	6,40	6,44	6,17
N	14,81	14,81	14,81
O	32,31	32,90	32,69

Was der Formel C_{18} H_{13} N_{12} O_{25} entspricht. — Der in Alkohol lösliche Theil ist nicht durch Bleiessig und Blutlaugensalz, wohl aber durch Gallustinctur fällbar. Er giebt ebenfalls eine lösliche Bleiverbindung, welche bei 120° 17,04 p. c. Bleioxyd enthält. Er besteht aus 46,66 C, 6,34 H, 5,81 N, 41,19 O, was der Formel C_{48} H_{77} N_8 O_{32} entspricht. *(Annal. der Ch. u. Ph. XLV. p.* 192—198.*)*

Kleinere Mittheilungen.

Rochen-Leberthran. Auf die Anfrage der Redaction ist Hr. Prof. Preisser in Rouen so gefällig gewesen, folgende Auskunft zu geben: Der

Digitized by Google

Rochen-Leberthran wird zwar neuerdings immer mehr angewendet, besonders weil er viel besser von den Kranken genommen wird, als der gewöhnliche Leberthran; er wird aber bis jetzt von den Apothekern Nordfrankreichs und insbesondere Rouens nur selbst bereitet, indem man sich frische Rajen kauft und die Lebern mit Wasser auskocht. Vorrath wird selten in grösserer Quantität bereitet und daher ist diese Leberthransorte wohl auch nicht im Handel. Für Orte, welche weiter vom Meere liegen und sich daher keine frischen Rajen verschaffen können, passt freilich jene Weise nicht, und man muss sich den fertigen Thran zu verschaffen suchen. Diess würde vorläufig, und bis die grössere Anwendung und Nachfrage zu Bereitung von Vorräthen in Seeplätzen veranlasst hat, am besten durch Adressirung an einen der Apotheker in Rouen, insbesondere an Mr. Clouet, *pharmacien, rue Grosse horloge à Rouen* geschehen, welcher sich jedem, nicht zu bedeutenden Auftrage gern unterziehen wird. Die Relationen zwischen Rouen und deutschen Handelsplätzen sind nicht so selten, dass sich nicht Gelegenheit hierzu finden sollte. — Da sowohl *Raja clavata*, als *Raja Batis* häufig in der Nordsee gefangen werden, wird es wohl nur einer einfachen Aufforderung an die Herren Apotheker unserer Seestädte bedürfen, um sich künftig das zu Versuchen erforderliche Material zu verschaffen und, für den Fall, dass sich die Vorzüglichkeit dieser Leberthransorte (die hiernach wohl zum grossen Theil in der sorgfältigen Bereitungsart ihren Grund haben mag) allgemein bewähren sollte, Einleitung zu künftiger Anschaffung in grösseren Quantitäten zu treffen.

Farbloser Phosphor, der zugleich durchsichtig wie Glas ist, wird nach Wöhler am besten erhalten durch Schmelzung des gewöhnlichen Phosphors in einer concentrirten, mit Schwefels. versetzten Lösung von zweifach chromsaurem Kali. Nach dem Zusammenbringen verschliesst man das Gefäss und schüttelt es heftig, bis sich der Phosphor in feine Kügelchen zertheilt hat, die sich in der Ruhe wieder zu einer Masse vereinigen, die nach dem Erkalten gewöhnlich flüssig bleibt und erst bei Berührung erstarrt. (*Annal. der Ch. und Pharm. XLV. p.* 250.)

Kyanol und Pseuderythrin: Runge's Kyanol ist nach Dr. W. Hofmann identisch mit dem Anilin, und das Pseuderythrin ist nach Schunk eine Verbindung von Lecanorin mit Aethyloxyd. (*Annal. der Ch. u. Pharm. XLV. p.* 250.)

Künstliche Hefe: Wenn man nach Fownes gewöhnliches Weizenmehl mit Wasser zu einem dicken Teige macht und an einem gleichmässig warmen Orte stehen lässt, so entwickelt sich am dritten Tage etwas Gas, die Masse riecht sauer; allmälig nimmt die Gasmenge zu, jener Geruch verschwindet, und am sechsten bis siebenten Tage tritt ein deutlicher weiniger Geruch ein. Jetzt bildet der Teig ein zu Erregung der Weingährung vorzüglich geeignetes und nach des Verf. Versuchen für Bierbrauer und Bäcker sehr gut anwendbares, zu jeder Zeit leicht darzustellendes Ferment. (*Annal. der Ch. und Pharm. XLV. p.* 200–205.)

Neue Platinverbindung des Cyans. Knop (und auch Erdmann) haben eine aus dem Gmelin'schen Doppelcyanür entstehende neue Verbindung des Cyanplatins mit Cyankalium entdeckt. Sie bildet feine, in Wasser ohne Farbe lösliche, Prismen von kupferrothem Metallglanze. Unter dem Mikroskop scheinen die Krystalle mit blassgrüner Farbe durch. (*Annal. der Ch. und Pharm. XLII. p.* 110.)

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Hirschfeld.

Digitized by Google

Pharmaceutisches Central Blatt.

29. März 1843. № 13.

Redaction: *Dr.* A. Weinlig.

INHALT. Liebig, über Fettbildung im Thierkörper. — Producte der Einwirkung des Chlors auf Schwefelkohlenstoff, von H. Kolbe. — Ueber die gegenseitige Einwirkung des Schwefelkohlenstoffs und Aethals, von Provostage und Desains. — Dr. C. G. Lehmann, über die Wichtigkeit der Fette bei der thierischen Stoffmetamorphose und bei der Milchgährung. — Ueber den in Wasser löslichen Bestandtheil des Roggenmehls, von W. Heldt.

KL. MITTH. Ueber das Chondrin, von Schroeder. — Das Vorkommen von *Osmium-Iridium* im verarbeiteten Golde. — *Euphorbia maculata.* — Salzsäure in den narkotischen Pflanzen. — *Diospyros Virginiana.* — Trennung der Beryllerde vom Eisenoxyd.

Liebig, über Fettbildung im Thierkörper.

Liebig hat bekanntlich die Ansicht ausgesprochen, dass das Fett der Thiere nur aus den stickstofffreien Nahrungsmitteln entstehe und daher also, wenn das in der Nahrung vorhandene Fett nicht zureicht, aus Stärke und Zucker, aus denen es sich sehr leicht durch Austreten von Sauerstoff und Kohlens. ableiten lässt, wie denn in der That bei der Gährung den Fetten sehr ähnliche Körper (Fuselöle) entstehen und die Bienen, wie nach Gundlach's Versuchen * ausser Zweifel ist, in der That aus ganz wachsfreiem Honig Wachs machen. — Dumas hat sich nun neuerdings, so sehr seine physiologisch-chemischen Ansichten im Allgemeinen mit den Liebig'schen übereinkommen, in diesem Punkte abweichend erklärt und in einigen Noten der *Comptes rendus* behauptet, dass Fett nur aus Fett entstehe, dass nur Thiere, welche Fett geniessen, wirklich fett werden (was sich aus den Versuchen der *commission de gélatine* ergeben soll), dass das Heu im lufttrocknen Zustande 2 p. c., Maiskorn 9 p. c. Fett enthalte und dass in der That ein Mastochse und eine Milchkuh weniger Fett liefern, als die Nahrung enthalten hat.

Dagegen bemerkt nun Liebig Folgendes: Zu den Nahrungsmitteln, welche der Erfahrung der Aerzte gemäss, auf die Fettbildung

* Naturgeschichte der Bienen, Cassel 1842 und im Auszuge in Liebig's physiolog. und pathol. Chemie S. 307 ff.

Digitized by Google

im Thierkörper einen bestimmten Einfluss äussern, werden vor allen anderen diejenigen gerechnet, welche reich sind an Amylon, Zucker oder den anderen, diesen in ihrer Zusammensetzung ähnlichen Substanzen. Der Reis, das Welschkorn, die Bohnen, Linsen und Erbsen, die Kartoffeln,, das Mark der Runkelrüben sind in der Landwirthschaft in grossen Maassstabe und mit entschiedenem Erfolge zur Mästung, d. h. zur Anhäufung von Fleisch und Fett, im Gebrauch. In Baiern gilt das Bier als ein die Fettbildung steigerndes Nahrungsmittel. Gewiss ist, dass die Thiere, welche diese verschiedenen Stoffe zur Nahrung erhalten, bei Beachtung gewisser Bedingungen (Ueberfluss von Nahrung, Mangel an Bewegung, höhere Temperatur etc.) nach einiger Zeit weit mehr Fett wie vorher enthalten. Dieses Fett stammt von der Nahrung.

Von dem Reis, den Bohnen und Erbsen haben wir die Analysen sehr zuverlässiger Chemiker. Braconnot fand in dem Carolina-Reis 0,13 pCt., in dem piemontesischen Reis 0,25 pCt., Vogel fand im Reis 1,05 pCt. Oel. Für je tausend Pfunde Carolina-Reis empfängt der Organismus nach diesen Analysen 1,3 *Ø.* oder 2,5 *Ø.*, oder nach Vogel 10½ *Ø.* Fett. — Die Erbsen enthalten nach Braconnot 1,20 in Aether lösliche Materie, die er als Blattgrün bezeichnet. Die Bohne (*Phaseolus vulgaris*) enthält nach demselben Chemiker 0,70 in Aether lösliches Fett. Fresenius erhielt aus Erbsen 2,1 pCt. in Aether lösliche Bestandtheile, aus Linsen 1,3 pCt. Von je tausend Pfunden Erbsen oder Bohnen erhält der Organismus also nach Braconnot 12 *Ø.*, nach Fresenius 21 *Ø.* darin vorhandenes Fett, von eben so viel Bohnen nur 7 *Ø.* Fett. — Das Bier enthält, so viel bekannt ist, kein Fett; aus dem Mark der Runkelrüben erhielt Fresenius 0,67 pCt. in Aether lösliche Bestandtheile. — Nach ferneren directen Bestimmungen, welche in Liebig's Laboratorium angestellt worden sind, gaben 1000 Th. trockner Kartoffeln an Aether 3,05 Th. lösliche Bestandtheile ab. Diese Materien besitzen alle Eigenschaften eines Harzes oder Wachses, wir wollen aber annehmen, die Kartoffeln enthielten $^3/_{1000}$ ihres Gewichtes an Fett.

Mit 1000 *Ø.* Erbsen und 6825 *Ø.* frischen gekochten Kartoffeln, welche 1638 *Ø.* getrockneten Kartoffeln entsprechen, lassen sich drei jährige Schweine in 13 Wochen vollkommen ausmästen, von denen jedes an Gewicht in dieser Zeit um 80 bis 90 *Ø.* zunimmt. Ein ausgemästetes Schwein wiegt durchschnittlich 160 bis 170 *Ø.* und giebt nach dem Schlachten einen Ertrag von 50 bis 55 *Ø.* Fett. Die drei Schweine haben mithin in 1000 *Ø.* Erbsen verzehrt 21 *Ø.* Fett, in den 1638 *Ø.* Kartoffeln 6 *Ø.*, im Ganzen also 27 *Ø.* In ihrem Körper sind aber enthalten 150 bis 165 *Ø.* Fett. Es sind demnach 123 bis 135 *Ø.* mehr Fett gewonnen worden, als die Nahrung enthielt. Ein jähriges Schwein wiegt 75 bis 80 *Ø.*, angenommen, es enthalte 18 *Ø.* Fett, so bleiben, ganz abgesehen von den in den Excrementen vorhandenen in Aether löslichen Bestandtheilen, immer noch 69 bis 74 *Ø.* Fett übrig, deren Erzeugung in dem Organismus nicht bezweifelt werden kann. — Geht man Boussingault's Versuche (Centralbl.

Digitized by Google

1840. S. 50) über den Einfluss der Nahrung der Kühe auf Quantität und Qualität der Milch aufmerksam durch, so kommt man zu ganz ähnlichen Resultaten. Dumas hat übrigens nur über Heu und Mais Versuche in Bezug auf den Fettgehalt angestellt, und Mais bekommen die Kühe nicht einmal. Es müssten also in den Nahrungsmitteln ganz ungewöhnliche bis jetzt übersehene Fettmengen enthalten sein. In Bezug auf den Fettgehalt der Maiskörner wird von Dumas ein von Liebig mitgetheilter Versuch mit einer durch Mais gemästeten Gans speciell angegriffen und behauptet, Liebig habe gesagt, Mais enthalte kaum $^1/_{10}$ p. c. Fett; er enthalte aber 9 p. c. und der Versuch beweise also das Gegentheil. Jene Angabe über den Fettgehalt des Mais war aber keine Liebig'sche, sondern die bekannte von Gorham. Liebig hat jetzt die Maiskörner noch einmal auf Oelgehalt untersuchen lassen; es ergab sich, dass der auf einem fruchtbaren Boden in Giessen wachsende Mais höchstens 4,67 p. c. eines fetten Oeles enthielt, welches vollkommen gut verseifbar war und, den andern Fetten ähnlich, aus 79,68 C, 11,53 H, 8,79 O nach einer Analyse von Fresenius bestand. Gorham fand also fast kein Fett, Bizio 1,5 p. c., Liebig 4,6 p. c., Dumas 9 p. c. Fett im Mais, woraus sich ergiebt, dass dieser Fettgehalt sehr variiren muss. Uebrigens erklärt Liebig wiederholt, dass er den Einfluss des in der Nahrung enthaltenen Fettes auf Steigerung des Fettgehaltes im Körper gar nicht leugnet, was unter andern schon die mit Leberthran gemachten Erfahrungen gar nicht zulassen würden. Es handelt sich nur darum, ob auch andere stickstofffreie Nahrungsmittel zu Fett werden können und diese Behauptung steht noch unerschüttert; ja man wird sogleich sehen, dass der grössere Theil der fettartigen Bestandtheile der Nahrungsmittel mit den Excrementen wieder fortgeht. Wenn Dumas ferner ganz im Allgemeinen die Möglichkeit der Bildung irgend eines Körpers bei der Ernährung der Thiere leugnet, so wäre damit auch gesagt, dass die Pflanzenfette der Nahrung der Kühe z. B. identisch mit dem Butterfette sein müssten; was offenbar nicht der Fall ist. Das Heu giebt mit Aether erschöpft eine grüne Flüssigkeit, und nach der Entfernung des Aethers einen grünen Rückstand von starkem angenehmen Heugeruch, der keine Eigenschaften besitzt, welche die fetten Substanzen charakterisiren. Dieser grüne Rückstand besteht aus mehreren Stoffen, von denen der eine wachs- oder harzartig unter dem Namen Blattgrün (Chlorophyll) bekannt ist, ein anderer Bestandtheil desselben setzt sich in der concentrirten ätherischen Lösung in feinen Krystallblättchen ab, es ist diess ein krystallinisches Wachs, dessen Vorkommen von Proust in Pflaumen und Kirschen, in den Blättern des Kohls, der Irisarten und Gramineen seit langem dargethan und das wahrscheinlich identisch mit dem Wachse (*Cerosie*) ist, was Avequin in so beträchtlicher Menge von den Blättern des Zuckerrohrs zu sammeln im Stande war. Aus dem Stroh erhielt Fresenius durch Aether und aus dem frischen Kraute der *Fumaria officinalis* Jaegle durch Erschöpfung mit Alkohol ein krystallinisches Wachs, was dem Cerosie sehr ähnlich ist. Wie man leicht be-

Digitized by Google

merkt, ist das Vorkommen von Wachs im Pflanzenreiche sehr verbreitet; neben dem Blattgrün, vielleicht eine der Materien, denen man am häufigsten begegnet. Margarin- oder Talgsäure, die Hauptbestandtheile des Fettes der Thiere, finden sich weder in dem Samen der Getreidearten, noch in den Kräutern oder Wurzelgewächsen, welche denselben zur Nahrung dienen. Es ist klar, dass, wenn die in Aether löslichen Bestandtheile ihrer Nahrung in Fett überzugehen vermögen, so muss sich das Margarin und Talgfett aus Wachs oder Blattgrün bilden. So weit nun unsere Erfahrungen reichen, tritt bei dem Genusse von frischen grünen Gewächsen das Blattgrün unverändert wieder aus dem Körper aus, selbst bei den Menschen besitzen die Excremente die Farbe der genossenen grünen Gemüse. Auch von dem Wachse wird vorausgesetzt, dass es in dem Organismus keine Veränderung erfährt.

Alle diese Erfahrungen lassen sich durch die einfachsten Versuche ausser allen Zweifel setzen, es lässt sich beweisen, dass die Excremente der Kuh eben so viel in Aether lösliche Bestandtheile enthalten, als die Nahrung, die sie verzehrt hat. Die Excremente einer Kuh, welche Kartoffeln und Grummet zu ihrer Nahrung erhielt, wurden getrocknet und mit Aether erschöpft. Es wurde eine grüne Lösung erhalten, etwas dunkler wie die Farbe, welche das Heu abgiebt, die bei einiger Concentration zu einer Masse gestand, die ihre Consistenz einem weissen krystallinischen wachsartigen Körper verdankte, der von einer dunkelgrünen Mutterlauge umgeben war. Bei weiterem Eintrocknen verbreitete der Auszug einen unangenehmen Geruch und hinterliess bei 100° getrocknet 3,119 pCt. von dem Gewichte der Excremente, an Fett und diesem ähnlichen Bestandtheilen. Da nun nach Boussingault angenommen werden darf, dass die festen Excremente trocken berechnet $^4/_{10}$ von dem Gewichte des trocknen Futters betragen, so ist klar, dass diese Excremente sehr nahe die nämliche Menge fette Substanzen enthalten, als das genosse Futter. 7½ Kilogrm. Heu enthalten (zu 1,56 pCt.) 116 Grm. Fett. Die 15 Kilogrm. Kartoffeln enthalten ferner 10 Grm. Fett. Im Ganzen also 126 Grm. Fett. Die täglich austretenden festen Excremente wiegen 4000 Grm., sie enthalten (zu 3,119 pCt.) 124,76 Grm. Fett.

Es verhält sich also mit dieser Ansicht, dass alles Fett in der Nahrung präexistiren müsse ähnlich, wie mit der jetzt ganz beseitigten Präexistenz des Fuselöls in den Kartoffeln.

Das Princip, dass der Organismus nichts neu bilden könne muss also immer nur so verstanden werden, dass der Organismus nicht erzeugt, sondern nur verwandelt. So werden die Proteinverbindungen in einander übergeführt, so kann auch aus Stärke und Zucker auf sehr einfache Weise Fett entstehen. Es ist gewiss, dass das Gehirn (Frémy), die Nervensubstanz, das Blut (Leganu), die *Faeces* (Fownes) und das Eigelb (Chevreul) eine Materie in beträchtlicher Menge enthalten, von einem weit geringeren Gehalte an Sauerstoff wie die bekannten fetten Säuren, eine Substanz, die in der Nahrung der Pflanzenfresser bis jetzt nicht aufgefunden wurde. Die Bildung des Chol-

Digitized by Google

sterins aus einem Fette kann nicht gedacht werden, ohne ein Austreten von Sauerstoff oder von Kohlensäure und Wasser, es muss erzeugt worden sein aus einer an Sauerstoff weit reicheren Substanz in Folge eines Zersetzungs- oder Umsetzungsprocesses der auf Amylon und Zucker übertragen, die Verwandlung derselben in Fett auf die einfachste Weise erklärt. — Es ist endlich nicht unwahrscheinlich, dass die öligen Fette überzugehen vermögen in krystallisirende fette Säuren, und Woehler's Beobachtung, wonach das Fuselöl des Getreides beträchtliche Mengen von Margarinsäure enthält, findet in den Versuchen von Mulder, welche die Verwandlung der Oenanthsäure in Margarinsäure wahrscheinlich machen, eine befriedigende Erklärung. In Liebig's Laboratorium ist vor einigen Jahren die Beobachtung gemacht worden, dass die Oelsäure in dem Zustande, wie sie von den Stearinsäure-Fabriken erhalten wird, bei ihrer raschen Destillation mehr als die Hälfte eines flüssigen Products liefert, welches beim Erkalten völlig fest wie Talg wird, und bei dem Auspressen 35 pCt. Margarinsäure liefert.

Ob in den Thieren in Beziehung auf die Bildung von manchen ihrer Bestandtheile ähnliche Processe vor sich gehen können, wie in den Pflanzen, möchte kaum zu bezweifeln sein. Die Beobachtung von Woehler über die Sauerstoffentwicklung der Infusorien, welche ihn veranlassten die Frage zu stellen: ob die Ernährung in diesen Geschöpfen nicht von einem dem Pflanzenleben ähnlichen Zersetzungsprocesse abhängig sei, dürfte, bei genauer Untersuchung, diese Frage sehr schnell zur Entscheidung bringen. *(Annal. de Chem. et Ph. XLV. p.* 112—128.)

Producte der Einwirkung des Chlors auf Schwefelkohlenstoff, von H. Kolbe.

Man leitete einen Strom trocknen Chlorgases durch ein Gefäss mit Schwefelkohlenstoff und dann das Gemenge beider Gase durch ein mit Porcellanstücken gefülltes glühendes Porcellanrohr, an dessen Ende sich eine gut abgekühlte Vorlage befand. Es sammelte sich in letzterer ohne Bildung irgend eines bemerkbaren Nebenproducts oder Abscheidung von Kohle, eine rothgelbe, nach Chlorschwefel riechende Flüssigkeit von grösserer Menge als der angewendete Schwefelkohlenstoff. Dieselbe ist ein Gemenge von Chlorschwefel und Regnault's Kohlenstoffsuperchlorid $C\,Cl_4$. Mit Wasser zerfällt es in Schwefel, schweflige S., salzsaures und zu Boden sinkendes Kohlensuperchlorid. Letzteres isolirt man am besten durch vorsichtige Vermischung des Gemenges mit Kalilauge oder Kalkmilch in Ueberschuss, längeres Stehenlassen unter öfterem Umschütteln und nachherige Destillation, wobei das Kohlensuperchlorid rein übergeht, so dass es auf diese Weise leicht dargestellt werden kann. — Er-

Digitized by Google

wärmung des Schwefelkohlenstoffs ist nicht nöthig, wohl aber muss das Chlorgas ganz trocken sein, da sich sonst die bekannte Verbindung von Chlorkohlenoxyd mit chlor-unterschwefliger Säure bildet. — Siedepunkt, specif. Gew. und Zusammensetzung (8,4 C, 91,7 Cl) des Kohlensuperchlorids fand man ganz wie REGNAULT (n. der Rechnung 7,9 C, 92,1 Cl).

Schüttet man in eine mit trocknem Chlorgas erfüllte Flasche einige Grm. Schwefelkohlenstoff u. lässt wohlverschlossen wochenlang stehen, so verschwindet das Chlorgas und es entsteht eine dunkelgelbe Flüssigkeit. Diese enthält Chlorschwefel und eine neue Verbindung, welche als ein Chlorkohlenoxyd, dessen Sauerstoff durch Schwefel ersetzt ist, angesehen werden kann. Bei Behandlung mit W. zersetzt sich der Chlorschwefel und der neue Körper scheidet sich ab, und kann durch wiederholte Destillation mit W. und etwas Magnesia gereinigt werden. Will man nun die neue Verbindung darstellen, so lässt man am besten Schwefelkohlenstoff mit einem Chlorentwicklungsgemisch in einem verschlossenen Gefässe unter öfterem Umschütteln längere Zeit stehen und destillirt dann. — Der neue Körper bildet sich auch, gleichzeitig mit Salzsäure, wenn man ein Gemenge von Schwefelwasserstoff und Kohlensuperchloriddampf durch ein mässig glühendes Glasrohr leitet.

Der neue Körper ist ein gelbes, öliges, mit W. nicht mischbares, eigenthümlich scharf riechendes Liquidum von 1,46 specif. Gew. Er siedet bei circa 70°, wird weder durch W., noch durch Säuren (selbst rauchende Salpeters.) verändert, von Aetzkali unter Bildung von kohlensaurem Kali und Schwefelkalium und Abscheidung von Kohlensuperchlorid zersetzt. — Bei der Analyse der durch Behandlung mit W. und Trocknen über Chlorcalcium möglichst gereinigten Substanz wurde der Schwefel dadurch bestimmt, dass man die Flüssigkeit in verschlossenen Gefässen mit Kalilauge mehrere Tage digerirte, dann das Kohlensuperchlorid verflüchtigte, die Schwefelkaliumlösung mit Chlorgas oxydirte und dann die Schwefelsäure fällte. Bei Berechnung der Analyse ist zu berücksichtigen, dass der Körper wahrscheinlich noch Schwefelkohlenstoff beigemengt enthält; ob diess wirklich über 7 p. c. beträgt, wie im Folgenden angenommen ist, würde freilich noch zu entscheiden sein:

C	10,72	1	9,72
Cl	56,76	2	56,76
S	32,16	1	25,79
	99,64		100,00

Der Bildungs- und Zersetzungsweise des Körpers angemessener ist es wohl, ihn als Verbindung von Kohlensuperchlorid mit Schwefelkohlenstoff $= C Cl_4 + C S_2$ anzusehen, so dass also das Chlor sowohl in der Glühhitze, als in der Kälte den Schwefelkohlenstoff auf ganz gleiche Weise zersetzt, nur dass sich das Kohlensuperchlorid in letzterem Falle mit einem Theile unzersetzt gebliebenen Schwe-

Digitized by Google

felkohlenstoffs chemisch verbindet. *(Annal. der Ch. und Pharm XLV. p. 41—46.)*

Ueber die gegenseitige Einwirkung des Schwefelkohlenstoffs und Aethals, von Provostaye und Desains.

Aethal löst sich in der Kälte in Schwefelkohlenstoff auf. Die gesättigte Lösung ist vollkommen klar, trübt sich aber beim Schütteln etwas. Versetzt man sie mit pulverisirtem Kalihydrat, so tritt eine Reaction ein und man erhält nach einigen Stunden eine sehr aufgequollene dicke Masse von schmutziggelber Farbe, untermengt mit röthlichen Partien. Erwärmt man dann gelinde mit dem 3—4fachen Vol. Alkohol von 40°, so erhält man eine hellgelbe Lösung und eine kleine Menge eines schweren, dunkelrothbraunen Oels setzt sich zu Boden. Dasselbe lässt sich leicht durch Decantation trennen und ist stark alkalisch. Es wurde nicht weiter untersucht. — Die alkoholische Lösung setzt beim Erkalten eine sehr leichte voluminöse Substanz ab, welche man durch Auswaschen mit kaltem Alkohol von 36°, Wiederauflösen in möglichst wenig Alkohol von 40°, nochmaliges Krystallisiren und wiederholtes Waschen mit Alkohol und zuletzt mit Aether reinigen kann. Der Aether kann dann nur durch längeres Stehen im Vacuo über Schwefels. herausgeschafft werden.

Die neue Substanz ist im lufttrocknen, möglichst ätherfreien Zustande ein sehr zartes, weisses, krystallinisches, stark hygroskopisches, in W. unlösliches, und schwer damit zu befeuchtendes, aber am Ende dadurch zersetzbares, in kaltem Alkohol und Aether sehr wenig, aber in heissem Alkohol und Aether sehr reichlich mit gelblicher Farbe lösliches Pulver. Die Lösungen sind neutral. In der Hitze schmilzt die Verbindung und entwickelt Dämpfe, die erst nach Knoblauch, später nach Schwefelkohlenstoff und zuletzt nach Aethal riechen, weiterhin entzündet sich die Substanz und verbrennt unter Zurücklassung einer, viel Schwefelkalium enthaltenden alkalischen Kohle. Bei Analyse dieser Verbindung sind die Wägungen der eben erst getrockneten Substanz in verschlossenen Röhren vorzunehmen. Die Verbrennung wurde mit chromsauren Bleioxyd angestellt und durch einen Sauerstoffstrom beendigt. Der Wasserstoff wurde in einem besondern Versuche bestimmt, in dem man die Verbrennungsröhre sehr sorgfältig trocknete, sogleich das Gemenge der Substanz mit chromsaurem Blei hineinbrachte und die Röhre dann durch chroms. Blei, gemengt mit wenig Kupferfeilspänen voll füllte. — Der Schwefel kann nicht durch Königswasser bestimmt werden, da dieses Chlorschwefel bildet. Salpeters. zersetzt die Verbindung unter Entwicklung von salpetriger Säure und Abscheidung von Aethal, oxydirt aber den Schwefel nicht vollständig. Man muss daher die Oxydation in der Verbrennungsröhre durch ein Gemenge von kohlensaurem Natron, chlorsaurem Kali- und Kupferoxyd vornehmen, den Verbrennungsrückstand

Digitized by Google

sogleich mit heissem W. auslaugen, die Lösungen mit Salzs. ansäuren und durch Chlorbaryum fällen. — Das Kali bestimmt sich leicht, da bei vorsichtiger Verbrennung fast alles Kali der Verbindung als schwefelsaures Kali zurückbleibt, so dass man nur den Kapselinhalt mit etwas verdünnter Schwefels. nachzuwaschen braucht. — Die Analyse ergab:

C	57,00	34	57,18
H	9,29	66	9,26
O	2,31	1	2,23
S	18,04	4	18,04
KO	13,36	1	13,29

Die Verbindung ist also $= C_{32} H_{66} O, 2 CS_2, KO$ d. h. ein dem xanthogensauren Kali ganz entsprechendes Salz, worin Cetyloxyd die Stelle des Aethyloxyds einnimmt.

Das Barytsalz der neuen Säure lässt sich eben so direct durch Einwirkung von Baryt auf die Lösung des Aethals in Schwefelkohlenstoff darstellen. Es enthält 30,9 p. c. Baryt (Rechnung 30,2).

Die alkoholische Lösung des Kalisalzes giebt mit den alkoholischen Lösungen von Sublimat einen sehr weissen, käsigen, beim Auswaschen sich zersetzenden N.; salpeters. Silber einen zeisiggelben, sehr schnell schwarz werdenden N.; essigs. Blei, einen weissen, ebenfalls mit der Zeit sich schwärzenden N.; Zinksalze einen weissen, gallertartigen N. — Xanthogensaures Kali fällt Zinksalze gar nicht und der Silberniederschlag ist beständiger.

Lässt man einige Krystalle von xanthogens. Kali in verdünnte Salzs. fallen, so wird die Flüssigkeit milchig und Xanthogens. setzt sich ab. Die neue Säure verhält sich anders, ihr Kalisalz wird in verdünnter Salzs. elastisch, erst fleischfarbig, dann wieder weiss und die ungelöst bleibende weisse Substanz ist nichts als Aethal, so dass man also die neue S. auf diese Weise nicht unzersetzt abscheiden kann. *(Annal. de Chem. et de Phys. trois Sér. VI.* 1842. *Dec. p.* 494—501.*)*

Dr. C. G. Lehmann, über die Wichtigkeit der Fette bei der thierischen Stoffmetamorphose und bei der Milchgährung.

Den Verf. haben vielfache Versuche, die er über die Umwandlungen anstellte, welche die Fette bei der Entwicklung des Vogeleies, bei der Verdauung und Chylification und bei den Metamorphosen des Blutes und seiner Bestandtheile erleiden, zu der Meinung geführt, dass die Fette einer der wichtigsten Faktoren der ganzen thierischen Stoffmetamorphose sind. Ja man wird vielleicht nach den hier und später mitzutheilenden Versuchen nicht abgeneigt sein, das Axiom aufzustellen, dass die nähere Sphäre des Lebens im thierischen Organismus nur durch die Concurrenz von Pro-

Digitized by Google

teinverbindungen, Fetten und stickstofffreien Materien (in denen der Wasserstoff zum Sauerstoff sich wie im Wasser verhält) bestehe.

Ehe sich der Verf. umständlicher damit beschäftigte, die chemischen Umwandlungen der Fette bei der Verdauung, Chylification u. s. w. zu untersuchen, dünkte es ihm vortheilhafter zunächst zu erfahren, ob nicht auch bei einigen Umwandlungsprocessen ausserhalb des thierischen Organismus oder der Lebenssphäre sich Erscheinungen auffinden lassen, welche durch die Gegenwart des Fettes bedingt würden, und an denen sich analoge Umwandlungen der Fette wahrnehmen liessen, wie im thierischen Körper. Die nächsten Versuche, die er zu dem Zwecke anstellte, bestanden ganz einfach darin, dass er jene oben erwähnten drei Potenzen, eine Proteinverbindung, ein Fett- und eine Zucker- oder Stärkemehlart bei einer Temperatur von 35 bis 38° C. auf einander einwirken liess. Dieses Gemisch ist es, welches unter verschiedenen Bedingungen die verschiedenartigsten Veränderungen erleiden kann.

Die Bildung freier Säure unter der gegenseitigen Einwirkung jener drei organischen Stoffe musste alsbald darauf hinleiten, diesen Process mit dem der Milchgährung oder sogenannten schleimigen Gährung zu vergleichen. Um über das Verhältniss dieser beiden Processe einigermaassen ins Klare zu kommen, untersuchte L. nicht blos die etwa bei beiden sich zeigenden Umwandelungsproducte, sondern liess auch reinen Käsestoff, Eiweissstoff ohne Fettzusatz auf Milchzucker einwirken, war aber auf diese Weise keine Säuerung und demnach auch keine Milchgährung hervorzubringen im Stande.

Obwohl die Untersuchungen Peligot's über die Milchgährung ein so helles Licht verbreitet haben, und obgleich es klar schien, dass die Proteinverbindungen bereits eine gewisse Umwandlung erlitten haben müssten, ehe sie aus Zucker und dergl. Milchsäure zu erzeugen im Stande sind, so stellte sich L. doch fettfreien Käsestoff aus der Milch so wie künstlichen Käsestoff (nach Scheerer's Angaben) aus Eiereiweiss oder Bluteiweiss und Alkali dar, setzte diese für sich im feuchten Zustande oder bereits mit Zucker gemengt der Einwirkung der Luft und der Wärme aus, ohne aber mit denselben trotz aller Cautelen die Bildung von Milchsäure bewirken zu können. Fast misstraute er seinen Beobachtungen, da doch allen bekannten Thatsachen nach die Milchgährung ohne Gegenwart von Fett vor sich gehen musste, bis E. Mitscherlich das Factum bestätigte, indem er der königl. Akademie die Mittheilung machte, dass keine Milchgährung ohne Gegenwart von etwas Milch möglich sei.

Was nun speciell die über diesen Gegenstand angestellten Versuche betrifft, so verwendete L., um zunächst die einfachsten Bedingungen festzuhalten, gewöhnliches Eiereiweiss, welches bei einer Temperatur von 50° C. eingetrocknet und entwässert worden war, mit heissem Aether extrahirtes Eidotterfett und Milchzucker mit etwas Aetzkali oder kohlensaurem Natron zu den Versuchen, und brachte diese festen Stoffe mit der 20 bis 50fachen Gewichtsmenge Wasser

Digitized by Google

in sogenannte Zuckergläser, die zur Abhaltung des Staubes und des zu regen Luftwechsels mit Papier überbunden wurden; im Backofen wurde das so vorbereitete Gemisch einer Temperatur zwischen 34 u. 40° C. ausgesetzt, wobei es sehr nothwendig ist, darauf zu achten, dass die Temperatur nicht viel niedriger falle. Die entstandene freie Säure wurde von Zeit zu Zeit durch etwas kohlens. Natron (seltner Aetzkali) gesättigt.

Nachdem sich L. durch mehrfache Versuche davon überzeugt hatte, dass das Fett allein eben so wenig im Stande sei, den Milchzucker in Milchsäure umzuwandeln, als das Protein allein, und dass eine gewisse Menge Albumin und Fett endlich aufhören den Milchzucker zu metamorphosiren, so dunstete er zunächst eine grosse Quantität Eiereiweiss bei ungefähr 50° C. ein und trocknete es vollends bei 100° C. Dieses so erhaltene trockene, aber noch lösliche Albumin wurde pulverisirt und in einem wohlverschlossenen Gefässe zu den Versuchen aufbewahrt. Zuvörderst suchte er die in diesem enthaltene Quantität aschenextractivstoff- und fettfreien Albumins zu bestimmen, was nicht so leicht durch Ausziehen mit Alkohol und Wasser geschehen kann, da sich in diesen Menstruen wegen der Gegenwart von freiem Alkali immer etwas Albumin mit auflöst. Zu dem Zwecke ward eine abgewogene Menge von dem getrockneten Eiereiweiss wieder in 10 Theile Wasser gelöst, in welchem zuvor ein Theil Salmiak gelöst war; durch den Salmiak wird das Eiweiss vollständiger aufgelöst, beim Kochen aber auch weit vollständiger coagulirt und zwar nicht blos deswegen, weil das mit dem Albumin verbundene fixe Alkali sich mit dem negativen Theile des Salmiaks verbindet und das Ammoniak beim Erhitzen entweicht und somit kein Albumin in Lösung erhalten kann, sondern auch weil überhaupt aus einer Salzlösung das Eiweiss vollständiger coagulirt wird. Das so erhaltene coagulirte Albumin wurde auf ein getrocknetes und gewogenes Filter gegeben und mit Wasser ausgesüsst, getrocknet und sein Gewicht bestimmt. Von dem vom Filter entfernten Albumin ward nun eine abgewogene Quantität mit Alkohol und endlich mit Aether ausgekocht, dann wiederum gewogen und der Gehalt an Mineralstoffen durch Verbrennen bestimmt. Nach 2 Versuchen enthielt das zu den Gährungsversuchen bestimmte Eiweiss 92,748 pCt. Protein. Bei den alsbald mitzutheilenden numerischen Verhältnissen zeigen die Zahlen nicht das trockne Eiweiss an, sondern sind sogleich für das reine Protein berechnet.

Als Fett bediente sich L. zu diesen quantitativen Versuchen des Dotteröls, theils weil er davon gerade eine grössere Menge vorräthig hatte, theils weil ihn dessen Umwandlung, wegen des Vergleichs mit der Umwandlung im bebrüteten Ei am meisten interessirte, und auch deshalb, weil dieses Fett sich am leichtesten in einer wässrigen Flüssigkeit vertheilen lässt. Dasselbe war übrigens aus eingetrocknetem Eidotter durch Extraction mit kochendem Aether und Alkohol, Wiederauflösen in Aether, Filtriren und Eintrocknen im Wasserbade erhalten worden.

Unter den stickstofffreien, dieser Umwandlung fähigen Stoffen

Digitized by Google

wendete L. zu diesen quantitativen Bestimmungen den Milchzucker an, theils weil dieser sich sehr rein erhalten lässt, theils weil er auch nicht so leicht wie andere Zuckerarten in eine andere Gährung übergeht. Der zu diesen Versuchen verwendete Zucker war durch Umkrystallisiren gereinigt und bei + 50° C. getrocknet worden, er enthielt 0,358 pCt. Asche.

Diese drei Stoffe wurden genau abgewogen und mit Wasser übergossen; zur vollkommneren Lösung des Albumins wurde noch etwas kohlensaures Natron zugesetzt, dessen Gewicht natürlich ebenfalls bestimmt wurde; das Fett wurde in der Flüssigkeit durch gehöriges Umschütteln möglichst fein vertheilt und das Gemisch in den Brutofen gebracht. Sobald die Flüssigkeit angefangen hatte, Lakmuspapier deutlich zu röthen, ward sie mit einer abgewogenen Menge einer Lösung von kohlensaurem Natron versetzt, deren Gehalt an Natron genau bestimmt worden war, so dass man hierbei immer ziemlich bestimmt controliren konnte, wie viel Milchzucker in einer bestimmten Zeit gesäuert worden war, und zugleich auch ungefähr berechnen, ob überhaupt noch Milchzucker nach wiederholter Säuerung und Neutralisation der Flüssigkeit in dieser enthalten sei. Bei dieser Berechnung nahm L. freilich an, dass der krystallisirte Milchzucker eine gleich grosse Gewichtsmenge Milchsäurehydrat gebe; wir werden weiter unten sehen, in wie weit diese Rechnung richtig sein kann.

Wenn keine Säuerung mehr eintrat, so wurde eine neue Quantität Milchzucker zugesetzt und diess so oft, als sich nach Zusatz von Milchzucker noch saure Reaction einstellte. Wurde Milchzucker durch das Gährungsgemisch nicht mehr umgewandelt, so geschah ein neuer Zusatz einer abgewogenen Menge von Dotteröl; hierauf ging der Gährungsprocess wiederum längere Zeit wie früher von Statten; die Säure wurde neutralisirt und von Zeit zu Zeit wieder Milchzucker zugesetzt. Auf diese Weise wurde mit dem Zusatze von Sodalösung, Milchzucker und Dotteröl fortgefahren, bis endlich das Albumin so verändert war, dass es der weitern normalen Umwandlung nicht mehr vorstehen konnte, d. h. bis keine Säuerung mehr zu erzielen war. In einem vom 28. Septbr. bis 2. Decbr. dauernden Versuche dieser Art wurden durch 0,34 Albumin unter Consumtion von 1,37 Dotteröl 7,109 Milchzucker in Milchsäure verwandelt; also auf 100 Albumin 414,8 Oel und 2088 Milchzucker.

Suchen wir das Verhältniss auf, in welchem die Kohlenstoffmengen in den bei diesem Processe fungirenden Stoffen stehen, so ergiebt sich ein ziemlich einfaches Verhältniss:

100	Albumin enthält =	55,5	Kohlenstoff =	1.
414,8	Oel ungefähr =	331,8	- =	6.
2088	Milchzucker =	844,0	- =	15.

Nehmen wir ferner das Atomgewicht des Proteins = 6580 und das des Milchzuckers = 2267 an, so würde sich aus vorstehenden Zahlen ergeben, dass 1 At. Protein (48 At. C. enthaltend) im Stande sei 60 At. Milchzucker (720 At. C. enthaltend) in Milchsäure umzuwandeln. Rücksichtlich der atomistischen Verhältnisse des Dotteröls

Digitized by Google

ist natürlich durchaus keine Rechnung zulässig, da dasselbe ein Gemenge verschiedener Fette in höchst variabeln Verhältnissen constituirt.

Durch die Mittheilung der angeführten Beobachtung, die mehr oder weniger mit mehreren angestellten Versuchen übereinstimmt, wollte L. zunächst die Nothwendigkeit des Fettes bei diesem Processe und die nur an bestimmte chemische Proportionen gebundene Fähigkeit dieser Fermente, den Milchzucker in Milchsäure umzuwandeln, zu erweisen suchen. Die Schwierigkeit, die Gährungsgemische immer unter völlig gleichen Verhältnissen zu erhalten, die lange Dauer jedes einzelnen Processes und die Leichtigkeit, mit welcher ein solches Gemisch in eine andere Umwandlung oder in wahre Fäulniss übergeht, sind die Gründe, dass vorläufig nur diese Mittheilung gemacht werden konnte.

Es folgen nun in aller Kürze die Resultate, zu welchen L. in Bezug auf diesen Process gelangt ist, welcher die Grundlage zu den Untersuchungen bildet, die der Verf. bereits über Verdauung u. s. w. angestellt hat und zu vollenden im Begriffe ist.

Bedingungen zu dieser Gährung. Proteinverbindungen. Nicht nur löslicher Käsestoff und Eiweiss sind bei Gegenwart von Fett im Stande, den Milchzucker und ähnliche Stoffe zu metamorphosiren, sondern auch dieselben Stoffe, so wie Fibrin (arterielles und venöses) und Globulin im coagulirten Zustande; ja auch durch reines Protein wird eine Säuerung des Zuckers bei Gegenwart von Fett bewerkstelligt. Merkwürdig ist es, dass nach den bis jetzt angestellten Untersuchungen alle jene Stoffe nur gleich grosse Quantitäten Milchzucker zu säuern im Stande zu sein scheinen.

Fette. Die Stelle des Eidotterfettes können alle anderen nicht verseiften und auch phosphorhaltigen Fette vertreten, Zellgewebfett, eintrocknende und nicht eintrocknende Pflanzenöle, Butterfett, Phocänin, Margarin, Elain, die phosphorhaltigen Fette des Gehirns, der nicht verseifbare Theil des Dotterfetts. Eiweiss ohne Fett kann allerdings nach sehr langer Zeit, d. h. nachdem sich das Eiweiss vollkommen verändert hat, eine Säuerung des Milchzuckers bedingen; in den meisten Beobachtungen trat erst nach 2 bis 3 Monaten etwas freie Säure ein; merkwürdig dabei war indessen, dass das Eiweiss trotz der Temperatur von 37° C. nicht in die gewöhnliche Fäulniss übergegangen war, und auch der Zucker sich noch unverändert fand; mikroskopische Pflänzchen fanden sich auch nicht in der nur etwas bräunlich gefärbten Flüssigkeit. Mit Alkohol und Aether oder mit verdünnter Kalilauge entfettete thierische Häute vermögen nur wenig Milchzucker in Milchsäure umzuwandeln; 100 Th. mit Aether entfettete Hausenblase vermochten (im Mittel von 3 Versuchen) nur 302 Th. Milchzucker zu säuern. Aehnlich verhält sich Leim. Andere stickstoffhaltige Körper, wie Pflanzenalkaloide u. s. w., können die Stelle des Protein nicht vertreten.

Säuernde Substanzen. Milchzucker und Krümelzucker werden am schnellsten metamorphosirt, langsamer Rohrzucker und noch langsamer Stärkemehl; Gummi wird aber bei diesem Processe nicht verändert; ja es verlangsamt sogar die Metamorphosen der anderen

Digitized by Google

Stoffe. Das Stärkemehl wird nicht erst in Zucker, sondern unmittelbar in Milchsäure umgewandelt.

Eine Temperatur von 35 bis 40° C. ist am günstigsten für den Beginn und den Fortgang dieser Gährung; leicht bilden sich bei höherer oder niederer Temperatur fremdartige Producte. Wasser muss natürlich, wie bei jeder Gährung, in genügender Menge vorhanden sein. Luftzutritt ist nur zum Beginn der Gährung in höchst geringem Grade nothwendig; bei zu viel Luftzutritt stellt sich leicht Essiggährung oder Fäulniss und Bildung von Schimmel, Hefe, Infusorien u. s. w. ein. Gegenwart von ein Wenig freien Alkalis befördert den Gährungsprocess, dagegen verlangsamt ihn mehr freies Alkali ausserordentlich. Alkalisalze wirken je nach ihrer Art und Menge bald befördernd bald hindernd auf diesen Process.

Producte dieser Gährung. Lösliches Eiweiss, welches 5 Monate hindurch zur Milchsäurebildung gedient hatte, zeigte sich nach Verlauf dieser Zeit wenigstens grösstentheils noch völlig unverändert. Die Quantitäten Albumins, deren ich mich bedient hatte, um die Menge dadurch metamorphosirbaren Zuckers zu bestimmen, waren zu gering, als dass ich deren Umwandlung bereits hätte studiren können. Fermentkügelchen oder Fadenpilze, Schimmel u. s. w. bilden sich bei dem Processe, sobald er nur gehörig geleitet worden ist, durchaus nicht. Das Erscheinen solcher organisirter Körper ist nur zufällig. Coagulirtes Eiweiss wird durch den Akt dieses chemischen Bewegungsprocesses unter gewissen, noch nicht recht klar gewordenen Bedingungen in den löslichen Zustand zurückgeführt. Auch Fibrin kann in Albumin umgewandelt werden. Die Fette werden bei diesem Processe wenigstens grösstentheils in Fettsäuren umgewandelt; indessen entstehen nicht immer die entsprechenden Fettsäuren; aus Elain entwickelt sich z. B. zuweilen Buttersäure. Die phosphorhaltigen Fette verlieren ihren Phosphor. Aus Stärkemehl und Zucker bildet sich in der Regel Milchsäure; indessen entstehen unter gewissen Verhältnissen an der Stelle der Milchsäure zwei andere nicht krystallisirbare Säuren, von denen die eine mit Kalk ein in Alkohol lösliches, nicht krystallisirbares, die andere dagegen ein nur in Wasser lösliches, schwer krystallisirbares Salz liefert. Eine Gasentwicklung wird nur dann bemerkt, wenn der Process nicht den normalen Verlauf genommen hat; so beobachtete ich z. B. mehrmals Entwicklung von Kohlenwasserstoff; dann fand ich aber immer auch Infusorien in der gegohrenen Flüssigkeit. Kohlensäure entwickelt sich häufiger, aber nur in höchst geringer Menge. (*Simon's Beiträge zur physiolog. Chemie Bd. I. pag.* 62—76.)

Ueber den in Wasser löslichen Bestandtheil des Roggenmehls, von W. Heldt.

Behandelt man Roggenmehl mit Alkohol, so erhält man eine braungelbe, beim Erkalten sich sehr trübende Flüssigkeit, welche vom

Digitized by Google

unlöslichen Rückstande durch Filtriren und Auspressen getrennt werden kann. Nach Abdestilliren des Weingeistes bleibt eine gelbbraune, klebrige, nach Brod riechende Masse, welche nach Entfernung des Fettes durch Aether gelblichweiss wird. Wäscht man sie dann mit Wasser und trocknet zwischen Fliesspapier, so wird sie braun, riecht nach Brod, lässt sich zwischen den Fingern kneten und wird erst durch längeres Trocknen hornartig. Sie giebt bei der trocknen Destillation Ammoniak, reagirt schwach sauer, löst sich gar nicht in kaltem, wenig in heissem W. (die Lösung wird durch Bleizucker und Sublimat schwach getrübt), gut in kochendem Alkohol (die Lösung wird durch Wasser, Gerbsäure, Bleizucker und Sublimat gefällt), ferner unter Ammoniakentwicklung und Bildung von etwas Schwefelkalium in warmer Kalilauge, desgleichen unter Schäumen in erwärmtem Ammoniak. Die alkalischen Lösungen werden durch Essigsäure weiss gefällt. Concentrirte Salzsäure giebt eine purpurrothe, beim Erkalten undurchsichtig werdende Lösung. Salpetersäure giebt damit unter Entwicklung von Stickstoffoxyd eine gelbe, nach geschmolzner Butter riechende, durch Aetzkali im Ueberschusse rothbraun werdende, mit weniger Kali einen braunen, seifenartigen Niederschlag gebende Flüssigkeit. Essigsäure und andere verdünnte Säuren geben im Ueberschusse und in der Siedhitze Lösungen, aus denen beim Erkalten der grösste Theil flockig wieder ausscheidet und die durch Wasser, Alkalien und Blutlaugensalz fällbar sind. Der Körper hat die Zusammensetzung der Proteinverbindungen, denn er enthält:

C	56,38	56,15
H	7,87	8,06
N	15,83	15,83
Su. O	19,92	19,96

(Annal. der Chem. und Pharm. XLV. p. 198—200.)

Kleinere Mittheilungen.

Ueber das Chondrin, von Schroeder. Für das Chondrin hat bekanntlich Mulder die Formel $C_{72}\ H_{52}\ N_9\ O_{14}$ angenommen, während Liebig nach Scheerer's mehr H gebenden Analysen $C_{18}\ H_{30}\ N_{12}\ O_{19}$ ableitet. In Vogel's Analyse, der nur 48,97 C fand, hat offenbar ein Kohlenstoffverlust Statt gefunden. Scheerer's Wasserstoffüberschuss rührt daher, dass das Chondrin, wie der Leim, bei 100° noch etwas Wasser enthält, welches erst bei 120° völlig fortgeht. Das bei 120° getrocknete Chondrin giebt eine kleine Menge kohlensäurehaltiger Asche, wodurch nach einem Versuche so viel Kohlensäure zurückgehalten wird, dass der Kohlenstoffgehalt nach der Analyse um 0,4 p. c. zu gering ausfällt. Mit Berücksichtigung dieses Umstandes gab die Verbrennung des bei 120° getrockneten und mit Alkohol ausgezogenen Chondrins durch Kupferoxyd und chroms. Kali (unter Anwendung von Bleioxyd zu Bindung des Schwefels) 49,93 C und 6,61 H, was genau mit der Rechnung nach Mulder's Formel übereinstimmt. — Behandelt man eine Auflösung von reinem Chondrin in destillirtem Wasser mit Chlorgas, so scheidet

Digitized by Google

sich ein leichter Niederschlag ab, der beim Trocknen meergrün und hart wird und bei 120° 46,11 C, 6,09 H, 13,71 N, 7,21 Cl enthält, was der Formel C_{32} H_{43} N_8 O_{13} Cl_3 entspricht, wodurch obige Formel bestätigt, zugleich aber gezeigt wird, dass Leim und Chondrin in ihrem Verhalten zu Chlor wesentlich verschieden sind, indem sich letzteres direct und ohne Zersetzung mit dem Chlor verbindet. (*Annal. der Ch. u. Pharm. XLV. p.* 52—55.)

Das Vorkommen von *Osmium-Iridium* im verarbeiteten *Golde*, worauf Woehler vor einigen Jahren aufmerksam machte, ist auch von mir in der letzten Zeit einige Male bemerkt worden. Herr Goldarbeiter Mueller brachte mir Goldfragmente, in denen sich sehr kleine, die besten Feilen angreifende, dunkelgraue, auf den Magnet durchaus nicht wirkende Splitterchen fanden, welche sich auch durch die wenigen Versuche, die ihre kleine Quantität erlaubte, als *Osmium-Iridium* auswiesen. Die Ausscheidung solcher Splitterchen, aber immer nur in sehr kleinem Maassstabe, ist Herrn Mueller öfter vorgekommen — aber merkwürdigerweise immer nur in Legirungen, welche aus österreichischen Ducaten, fein Silber (Hannöv. Thalerstücken) und leonischem Kupferdraht zusammengesetzt waren, so dass also der Verdacht einer Absichtlichkeit hier wohl ganz wegfällt und eher die Vermuthung entsteht, dass sich im ungarischen Golde zuweilen kleine Mengen dieser Metalle finden. Dr. Weinlig.

Euphorbia maculata. Diese auf sandigen Feldern von Nordamerika z. B. um Baltimore wachsende jährige, 6—12 Zoll hohe Euphorbia, mit liegendem, sehr ästigem Stengel, deren entgegengesetzte, längliche, kurzgestielte, oben glatte, unten haarige und blässere Blätter häufig braun gefleckt und deren Blüthen achselständig und weit kürzer als die Blätter sind, wird im Infusum der trocknen Blätter häufig gegen Diarrhöe u. Dysenterie (stündlich ein Esslöffel eines Infusums von ℥j auf ℥vjjj für Erwachsene) von amerikanischen Aerzten in neuerer Zeit angewendet. Nach Zollikofer giebt die Pflanze ihr Wirksames sowohl an Wasser, als an verdünnten Weingeist ab. Die Hauptbestandtheile des Safts sind ein durch Aether ausziehbarer, durch Alkohol fällbarer cautchoucähnlicher Stoff, ein durch Weingeist ausziehbares, durch W. fällbares Harz, Gerbstoff und Gallussäure; ausserdem ein narkotisches Princip, welches sich aber nur im Milchsafte findet, während die adstringirenden Substanzen in der ganzen Pflanze verbreitet sind. Das Infusum enthält wohl nur die Gerbesäuren und vielleicht das narkotische Princip. (*American. J. of med. Sc.* 1842. *J. p.* 125.)

Salzsäure in den narkotischen Pflanzen. Nach Battley kommt nicht allein im Opium, sondern in allen narkotischen Pflanzen Salzsäure in nicht unbedeutenden Mengen vor, und zwar sollen enthalten 28 ℔. von frischem Lattich 43 Gran, Nachtschatten 1 3 4 Gr., Bilsenkraut im 2ten Jahre 1 3 5 Gr., dasselbe im ersten Jahre 1 3 59 Gr., Stechapfel 2 3 35 Gr. und Schierling 5 3 3 Gran. (*Amer. J. of med. Sc.* 1842. *Jan. p.* 203.)

Diospyros Virginiana. Die halbreifen Früchte dieses Baumes werden von Mettauer in Virginien als ein ganz vorzügliches Adstringens, besonders in Diarrhöen, Dysenterien und Hämorrhagien, äusserlich gegen Anginen u. s. w. empfohlen; er giebt sie im wässrigen Infusum (als Tisane), oder in einem damit bereiteten Syrup (wobei zu lange und starke Anwendung der

Digitized by Google

Hitze sehr zu vermeiden ist), oder als weinige (mit Portwein bereitete) Tinctur innerlich, äusserlich in der Form einer mit Weinessig bereiteten *Tinctura acetica*, als Gurgelwasser oder mit Leinmehl zu Cataplasmen gemacht. Die Gabe bei Erwachsenen kann für das concentrirte Infusum bis auf drei Esslöffel steigen. (*Dublin medic. press. No. CCX.*)

Trennung der Beryllerde vom Eisenoxyd. SCHAFFGOTSCH hat dazu bekanntlich Digestion mit Kalilauge empfohlen. Nach SCHERER ist diese Methode ungenau, besonders wenn noch Yttererde, Cer u. s. w. vorhanden sind; aber auch selbst nach Entfernung dieser letzteren wurden bei einer Analyse des Gadolinits durch Aetzkali bei aller Vorsicht nur 6 p. c. Beryllerde erhalten statt 10 p. c. — Dagegen erhält man hinreichend scharfe Resultate, wenn man, nach Abscheidung des Cers, Lanthans und der Yttererde das Gemenge von Eisenoxyd und Beryllerde mit kohlens. Ammoniak digerirt und aus der Lösung das Eisenoxyd sogleich durch Schwefelwasserstoffammoniak fällt. (*Poggend. Annal. LVI.*)

Anzeiger.

Die Gebühren für die Zeile oder deren Raum sind 2 Ngr. — Alle angezeigten Bücher sind durch ***Leopold Voss*** in ***Leipzig*** zu beziehen.

ABBILDUNGEN
aller natürlichen Familien des Gewächsreichs

gezeichnet mit Beschreibung und einer Uebersicht der Gattungen begleitet, herausgegeben von

Dr. Adalbert Schnizlein.

Von diesem Werke, in welchem die officinellen Pflanzen besonders berücksichtigt werden, ist das erste Heft erschienen. Jedes Heft soll 20 Tafeln theilweise colorirte Abbildungen und eben so viele Textblätter enthalten, Der Preis eines Heftes ist zu 2 Rt. festgestellt worden, und wir hoffen zahlreichen Bestellungen, die in jeder Buchhandlung zu machen sind, entgegen sehen zu dürfen.

Bonn, im Febr. 1843.

Henry & Cohen.

Bei **E. Kummer** in Leipzig ist so eben erschienen:

Rabenhorst, L., populär-praktische Botanik, oder Anleitung die in Deutschland häufig wildwachsenden und gezogenen Gewächse kennen zu lernen, nebst einer Uebersicht des Gewächsreiches nach seiner organogenetischen Entwickelung. Mit 1 Tabelle. 8. 1 Rt. 27½ Ngr.

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Hirschfeld.**

Digitized by Google

Pharmaceutisches Central Blatt.

5. April 1843. № 14.

Redaction: *Dr.* A. Weinlig.

INHALT. Ueber die Constitution der unterphosphorigen Säure, von H. Rose. — Ueber einige unterschwefelsaure Salze, von Rammelsberg. — Crockewit, über die Zusammensetzung des Inulins. — Ueber das Proteintritoxyd, von Schroeder. — Ueber die Zusammensetzung des Leims, von v. Goudoever. — Ballot, über das Xyloidin. — Ueber die Pyrogallussäure, von Stenhouse.

KL. MITTH. Ueber das Fuselöl des Getreidebranntweins und die Verwandlung der Oenanthsäure in Margarinsäure. — Zusammensetzung der schwefligsauren Thonerde. — *Mixtura anglicana* und *chlorata*.

Ueber die Constitution der unterphosphorigen Säure, von H. Rose.

Sowohl aus den früheren Versuchen von H. Rose, als aus den neuesten von Wurtz (Centralbl. 1842. p. 905) geht hervor, dass die unterphosphorigs. Salze 2 At. W. enthalten, welche sich ohne Zersetzung nicht austreiben lassen. Bei Erhitzung der Salze entweicht ½ At. dieses Wassers und 1½ At. werden zersetzt, indem Phosphorwasserstoff fortgeht und ein pyrophosphors. Salz ($P_2 O_5 + 2 RO$) zurückbleibt, während durch Oxydation mittels Salpeters. unmittelbar metaphosphors. Salze ($P_2 O_5$, RO) entstehen. — Wurtz hat a. a. O. S. 914 erklärt, dass er die frühere Ansicht Rose's, wonach die phosphorige S. als eine der Aetherschwefelsäure analoge Verbindung von Phosphors. und Phosphorwasserstoff ($P_2 O_5 + P_2 H_6 O = 2 P_2 O + 4 H_2 O$) betrachtet werden kann, nicht theilt. H. Rose erklärt, dass er wegen der Analogie mit der phosphorigen S. diese Ansicht jetzt ebenfalls verwerfe, obgleich die von Wurtz angeführten Gegengründe nicht Stich halten, wie weiter unten gezeigt werden wird. Er zieht es vor, die unterphosphorige Säure ganz einfach als Oxydationsstufe des Phosphors anzusehen.

Die phosphorige S. hat nämlich in ihrem wasserhaltigen Zustande so viele Aehnlichkeit mit der wasserhaltigen unterphosphorigen Säure, dass beide nur dadurch unterschieden werden können, dass man sie

Digitized by Google

mit Basen sättigt. Beim Erhitzen zeigt die wasserhaltige phosphorige Säure ganz dieselben Erscheinungen, wie die wasserhaltige unterphosphorige Säure. Sie verwandelt sich unter Entwicklung von Phosphorwasserstoffgas in Phosphorsäure. Auch die phosphorigsauren Salze haben mit den unterphosphorigsauren Salzen in sofern Aehnlichkeit, als sie wie diese Wasser enthalten, welches zu ihrer Existenz nothwendig ist, dessen Gegenwart aber auf keine andere Weise erkannt werden kann, als durch die Analyse oder durch die Producte, welche sie beim Erhitzen liefern.

Wenn man nun die phosphorige Säure als eine Verbindung von Phosphorsäure mit Phosphorwasserstoff oder mit $P_2 H_3 O$ und die phosphorigsauren Salze als phosphorsaure Salze betrachten wollte, die Phosphorwasserstoff neben feuerbeständigen Basen enthalten, so würden dadurch die Verhältnisse sehr verwickelt. Die phosphorige Säure bildet Salze, welche auf ein Atom der Säure, zwei Atome einer feuerbeständigen Base und entweder ein oder zwei Atome Wasser enthalten. Der zweite Fall ist der bei weitem häufigere. Im ersteren Falle entwickeln sie beim Erhitzen ein Gemenge von Phosphorwasserstoffgas und Wasserstoffgas, und man könnte sie betrachten als phosphorsaure Salze, in denen nur ein Theil der feuerbeständigen Base durch $P_2 H_3 O$ vertreten wird. Beim Erhitzen dieser Salze wird etwas Phosphorwasserstoff durch das Wasser des $P_2 H_3 O$ odydirt, und Phosphorsäure und freies Wasserstoffgas gebildet. Phosphorwasserstoff hat indessen eine grosse Neigung bei Gegenwart von einer bedeutenden Menge von feuerbeständigen starken Basen sich in Phosphorsäure und in Wasserstoffgas zu zersetzen. — Die phosphorigsauren Salze, bei deren Erhitzen 2 Atome Wasser zersetzt werden; und die sich dabei unter Wasserstoffgasentwicklung in phosphorsaure verwandeln, müsste man als mehr basische Salze ansehen, in denen die feuerbeständigen Basen zum Theil durch Wasser vertreten sind. Aber die Art der Zusammensetzung ist eine so unwahrscheinliche, dass man auf diese Ansicht vollständig verzichten muss. 4 Atome des Salzes würden nämlich wie ein phosphorsaures Salz zu betrachten sein, das aus 3 Atomen Phosphorsäure und 13 Atomen Base besteht; es ist nämlich $4 (P_2 O_3 + 2 RO + 2 H_2 O) = 3 P_2 O_5 + 8 RO + P_2 H_3 O + 4 H_2 O$.

Wenn diese Betrachtungen die Ansicht, dass die phosphorige S. eine Verbindung von Phosphorsäure mit Phosphorwasserstoff sei, sehr unwahrscheinlich machen, so wird es dieselbe noch mehr, wenn man bedenkt, dass die der phosphorigen Säure entsprechenden Verbindungen des Phosphors mit dem Chlor und Brom sehr charakteristisch sind, und ähnlichen Verbindungen mit dem Arsenik und dem Antimon gleichen, bei denen die entsprechenden Sauerstoffverbindungen nicht fehlen.

Es ist Rose nicht geglückt, ungeachtet einer sehr grossen Menge von Versuchen, die Phosphorsäure in phosphorige oder in unterphosphorige Säure zu verwandeln, indem er sie auf mannichfaltige Weise mit Phosphorwasserstoffgas behandelte. Wasserfreie Phosphorsäure

Digitized by Google

absorbirt nicht Phosphorwasserstoffgas, ein Umstand, welcher freilich in sofern nicht sehr beweisend sein kann, als auch das trockne Ammoniakgas nicht von wasserfreier Phosphorsäure aufgenommen wird. Aber auch, wenn man Phosphorwasserstoffgas durch Phosphorsäure leitete, welche bis zur Syrupsdicke abgedampft worden, oder in grösseren Verhältnissen mit Wasser verbunden war, so wurde nichts davon absorbirt, und es konnte keine phosphorige Säure in derselben entdeckt werden, wenn eine Selbstentzündung des Gases sorgfältig vermieden wurde. Auch phosphorige Säure, zur Syrupsdicke abgedampft, absorbirt kein Phosphorwasserstoffgas.

Noch weniger aber, als die oben widerlegte Ansicht kann die von Wurtz aufgestellte richtig sein, nach welcher die Säure = $(P_2 H_4) O_3$ ist. Erstens wird die unterphosphorige S. eben so gut einbasisch sein und keine sauren Salze bilden können, wenn man sie auch als Oxyd des Phosphors ansieht. — Zweitens sind die von W. angenommenen Zersetzungsproducte (es sollen nämlich 3 At. unterphosphorige S. beim Erhitzen $2 P_2 O_5$, $3 PO$, PH_3, 3aq. u. 3 H geben) ganz willkührlich. Da beim Erhitzen der unterphosphorigsauren Salze unter Phosphorwasserstoffgasentwicklung ein (pyro) phosphosphorsaures Salz zurückbleibt, und sich durch Oxydation mit Salpetersäure ein (meta) phosphorsaures Salz bildet, so folgt hieraus ganz einfach, dass von 3 Atomen unterphosphoriger Säure (wenn sie als Salz mit Basen verbunden sind) 1½ At., und nicht 1 At. Phosphorsäure zurückbleiben. Die andere Hälfte des Phosphors bildet Phosphorwasserstoffgas, das gasförmig entweicht, aber durch die Hitze, welche zur Zersetzung des Salzes erforderlich ist, zum Theil in Phosphor und in freies Wasserstoffgas zersetzt wird. Es bildet sich freilich dabei eine dem Phosphoroxyd entfernt ähnliche Substanz, die hartnäckig bei dem phosphorsauren Salze zurückbleibt, und sich nicht auflöst, wenn man dasselbe mit Chlorwasserstoffsäure behandelt. Dieselbe ist aber sehr unbedeutend, offenbar nur zufällig und nach den früheren Versuchen von R. gewiss kein P_2O. Man könnte freilich annehmen, dass das Phosphoroxyd sich durch die Hitze in Phosphor und in Phosphorsäure zerlege, und dass dadurch die nicht unbedeutende Menge reinen Phosphors herrühre, der sich bei der Erhitzung zeigt, und den Wurtz gar nicht unter den Zersetzungsproducten erwähnt. Indessen dadurch müsste die Menge der rückständigen Phosphorsäure noch beträchtlicher werden.

Von der Zersetzung der reinen wasserhaltigen unterphosphorigen Säure bei erhöhter Temperatur in Phosphorsäure und in Phosphorwasserstoffgas erwähnt W. nichts, und giebt auch keine Erklärung dieser Zersetzung.

Wurtz unterstützt endlich die von ihm aufgestellte Ansicht durch die Thatsachen, dass Kali aus den unterphosphorigsauren Salzen Wasserstoffgas entwickle, wodurch dieselben in phosphorigsaure Salze verwandelt werden, so wie das bei der Reduction der Kupferoxydsalze durch unterphosphorigsaure Salze sich ebenfalls Wasserstoffgas entbinde.

Digitized by Google

R. hatte vor längerer Zeit gefunden, dass die Auflösungen der unterphosphorigsauren Salze durch Kochen mit starken Basen reines Wasserstoffgas entwickeln, und dass namentlich die Auflösung des unterphosphorigsauren Kalis durch Kochen mit Kalihydrat sich gänzlich in phosphorsaures Kali verwandelt.

R. hat die Versuche wiederholt, und ein ähnliches Resultat wie früher erhalten. Er konnte indessen deutlich bemerken, dass bei der Einwirkung der Kalilösung auf unterphosphorigsaures Kali zwei Perioden Statt finden. Die Wasserstoffgasentwicklung hört plötzlich bei einer gewissen Concentration der Flüssigkeit auf, fängt erst wieder an, wenn die Kalilösung sehr concentrirt wird, und hört gänzlich auf, wenn das Kali stark breiartig geworden ist. Bei der ersten Periode bildet sich phosphorigsaures Kali, das sich, ebenfalls unter Wasserstoffgasentwicklung, in phosphorsaures verwandelt, wenn die Kalilösung sehr concentrirt und fast bis zur Trockniss abgedampft wird. Früher konnte R. phosphorigsaures Kali vermittelst Kalilösung nicht in phosphorsaures verwandeln, unstreitig wohl, weil er zu wenig Kali oder die Lösung zu verdünnt angewandt hatte.

Diese Verwandlung eines unterphosphorigsauren Salzes in ein phosphorsaures glückt besonders nur bei dem Kalisalze. Wendet man unterphosphorigsaure Kalkerde an, so bekommt man vermittelst Kalilösung beim Kochen wohl Wasserstoffgas; es ist dem Verf. aber nicht geglückt, die Oxydation vollständig bis zur Bildung von Phosphors. zu bringen. Der Rückstand in verdünnter Chlorwasserstoffsäure gelöst, gab mit Quecksilberchloridauflösung Quecksilberchlorür.

Diese Wasserzersetzung erklärt sich am einfachsten durch die starke Verwandtschaft der Phosphorsäure zu den Basen. Nach Wurtz wird sie dadurch bewirkt, dass das zusammengesetzte Radical $P_2 H_4$ seinen Wasserstoff verliert, und der Phosphor mit dem Sauerstoffe phosphorige Säure bildet. Wir haben aber gesehen, dass die phosphorigsauren Salze durch Alkalien dieselbe Zersetzung erleiden.

Was die zweite von W. angegebene Thatsache anlangt, so hat R. früher bei Reduction von Gold- und Quecksilbersalzen durch unterphosphorige S. nie Wasserstoffentwicklung bemerkt, die doch hätte Statt finden müssen, wenn W's. Beobachtung an Kupferoxydsalzen richtig wäre. Die Kupferoxydsalze lassen sich durch unterphosphorigs. Salze schwerer reduciren, als die Salze des Quecksilbers und des Goldes. Aber die Reduction erfolgt vollständig beim Erhitzen in ganz fest verstopften Flaschen. Auch beim Kochen erfolgt die Reduction, ohne dass Rose die mindeste Entwicklung von Wasserstoffgas dabei wahrnehmen konnte. Er wandte eine Auflösung von unterphosphorigsaurer Baryterde an, von welcher er eine ungewogene Menge mit einem Ueberschusse von schwefelsaurer Kupferoxydauflösung in einem fest verschlossenen Glase bei erhöhter Temperatur behandelte. Er erhielt eine Mengung von schwefelsaurer Baryterde mit metallischem Kupfer. Letzterer konnte weder vollständig durch Kochen mit Salpetersäure noch mit Königswasser von ersterer getrennt werden; denn diese blieb nach dem Kochen etwas röthlich, sie wog 1,650 Grm.

Digitized by Google

Selbst durch Schmelzen mit chlorsaurem Kali behielt die schwefels. Baryterde eine schwach röthliche Farbe, obgleich die geschmolzene Masse, mit Wasser und Chlorwasserstoffsäure behandelt, durch Schwefelwasserstoffgas Schwefelkupfer gab, dessen Menge indessen nicht bestimmt wurde. — Das aus der Auflösung gefällte Kupferoxyd wog 1,988 Grm., die 1,587 Grm. Kupfer enthalten. Würde die Reduction ohne Wasserstoffgasentwicklung erfolgt sein, so würden auf 100 Th. schwefelsaurer Baryterde 108,5 Theile reducirten Kupfers kommen. R. erhielt von letzterem etwas weniger, weil die gewogene schwefelsaure Baryterde Kupfer enthielt. — Würde indessen die Reduction unter Wasserstoffgasentwicklung erfolgen, so kämen auf 100 Theile schwefelsaurer Baryterde nur die Hälfte der angeführten Menge des reducirten Kupfers, also 54,2 Th.

Man sieht aus diesen Betrachtungen, dass die Ansicht von Wurtz über die Zusammensetzung der unterphosphorigen Säure nicht annehmbar ist, und dass man die Säure ganz einfach als P_2O betrachten muss, wobei es allerdings auffallend bleibt, dass sie eine so starke Säure ist und dass ihre Salze das W. so fest halten, was uns aber zu Annahme so ungewöhnlicher Formeln noch keineswegs berechtigen kann. *(Pogg. Ann. LVIII. p. 301—314.)*

Ueber einige unterschwefelsaure Salze, von Rammelsberg.

Der Verf. hat einige früher von Heeren nicht untersuchte Salze der Unterschwefelsäure und besonders einige Verbindungen unterschwefelsaurer Salze mit Ammoniak dargestellt und analysirt.

Unterschwefelsaures Nickeloxyd. Durch Zersetzung von schwefelsaurem Nickeloxyd und unterschwefelsaurem Baryt erhalten. Es schiesst in langen dünnen Prismen von grüner Farbe an, und ist in W. leicht auflöslich. Beim Erhitzen bildet es schweflige Säure und schwefelsaures Nickeloxyd. Es enthält 22 p. c. NiO, ist also = $NiO, N_2O_5 + 6aq$ (22,97 NiO).

Unterschwefelsaures Nickeloxyd-Ammoniak. Setzt man Ammoniak zu einer Auflösung des Nickelsalzes, so fällt die Doppelverbindung sogleich als ein krystallinisches blaues Pulver nieder. Löst man sie durch Erhitzen in Ammoniak auf, so scheidet sie sich beim Erkalten im reinen Zustande aus. Die Verbindung bildet kleine prismatische Krystalle, an denen zwei Seitenflächen so breit sind, dass sie in der Regel als dünne Blättchen erscheinen, von einer schönen violettblauen Farbe. Sie wird vom Wasser unter Abscheidung von Nickeloxyd und Freiwerden von Ammoniak zersetzt. Sie besteht aus:

NiO	23,36	1	23,30
S_2O_5		1	44,77
N_2H_6	30,09	3	31,93

Beim Erhitzen in einer verschlossenen Röhre giebt dieses Salz freies Ammoniak, ein Sublimat aus schwefligsaurem und schwefelsau-

Digitized by Google

rem Ammoniak und einen theils gelben, theils schwarzen Rückstand, bestehend aus schwefelsaurem Nickeloxyd und Schwefelnickel.

Unterschwefelsaures Kobaltoxyd-Ammoniak. Beim Vermischen einer concentrirten Auflösung von unterschwefelsaurem Kobaltoxydul mit Ammoniak und nachherigem Erhitzen erhält man einen grünen Niederschlag und eine violettrothe Flüssigkeit, aus welcher sich beim Erkalten und Stehen rothe Krystalle absetzen. Beim Eindampfen trübt sie sich durch Abscheidung von Kobaltoxydhydrat, und zuletzt krystallisirt unterschwefelsaures Ammoniak heraus. Jene Krystalle bilden kleine rechtwinkelig vierseitige Prismen, welche nach kurzer Zeit braun werden und ihren Glanz verlieren. Mit Wasser behandelt, geben sie eine schwach röthliche Auflösung, welche, neben freiem Ammoniak, Unterschwefelsäure und eine geringe Menge Kobalt enthält, und einen grünen flockigen Niederschlag, welcher frei von Ammoniak ist, sich in Chlorwasserstoffsäure schon in der Kälte unter Chlorentwicklung auflöst, und Unterschwefelsäure enthält. Er scheint ein basisches Oxydsalz zu sein. Das Doppelsalz besteht aus:

$Co_2\ O_3$	25,27	1	26,51
$S_2\ O_5$	44,60	2	46,09
$N_2\ H_6$	27,67	5	27,40
	97,54		100.

Unterschwefelsaures Zinkoxyd-Ammoniak. Es fällt beim Erkalten einer heiss gesättigten Auflösung von unterschwefelsaurem Zinkoxyd in Ammoniak nieder, und bildet kleine prismatische Krystalle. Vom Wasser wird es wie das Nickelsalz zersetzt. Es besteht aus:

ZnO	27,50	1	27,43
S_2O_5		1	49,19
N_2H_6	22,53	2	23,38
			100.

Unterschwefelsaures Kadmiumoxyd-Ammoniak. Diese Verbindung bildet sich auf gleiche Art, wie die übrigen; allein sie ist nicht leicht zum Krystallisiren zu bringen, da sich die Auflösung sowohl beim Abdampfen in gewöhnlicher Temperatur wie in der Wärme, als auch durch Zusatz von Alkohol zersetzt. Es gelang zwar, auf die erstgenannte Art die Verbindung nach einiger Zeit in Form eines krystallinischen Pulvers zu erhalten, jedoch nicht frei von dem einfachen Salze und vielleicht auch von Kadmiumoxydhydrat. In W. erleidet das Salz dieselbe Zersetzung wie die vorhergehenden.

Unterschwefelsaures Silberoxyd-Ammoniak. Beim Erkalten der Auflösung von unterschwefelsaurem Silberoxyd in Ammoniak schiesst diese Verbindung in Krystallen an, welche rhombische Prismen darstellen, deren sämmtliche Seitenkanten abgestumpft sind. Sie sind stark glänzend, wegen ihrer geringen Grösse jedoch nicht gut näher zu bestimmen. Am Lichte werden sie grau. Sie lösen sich in Wasser vollständig auf, und bestehen aus:

Digitized by Google

Ag O	50,52	49,57	1	50,13
S_2 O_5		—	1	31,16
N_2 H_6		15,65	2	14,82
Aq			1	3,89
				100.

Beim Erhitzen giebt diese Verbindung Wasser, freies Ammoniak, ein Sublimat von schwefligsaurem Ammoniak und zuletzt etwas freie schweflige Säure, während schwefelsaures Silberoxyd zurückbleibt. *(Pogg. Ann. LVIII. p.* 295—299.)

Croockewit, über die Zusammensetzung des Inulins.

Bekanntlich fand Mulder das Inulin aus *Taraxacum* und *Helenium* = C_{24} H_{40} O_{20}, also der Stärke polymerisch; Parnell dagegen giebt für das Inulin der *Dahlia* eine andere Formel. Der Verf. bestätigt beide Resultate, so dass beide Arten von Inulin verschieden sind. Das Dahlieninulin ist nämlich in seiner leicht löslichen Modification sowohl, als in der schwerlöslichen = C_{24} H_{42} O_{21}. Uebrigens scheint es noch mehrere Abänderungen des Inulins zu geben, durch welche jene beiden Inulinarten gleichsam in einander übergehen; der Unterschied liegt nur im Wassergehalte.

Das untersuchte Dahlieninulin war im Januar aus geschälten, in Stücken zerschnittenen, mit kaltem W. ausgezogenen Dahlienwurzeln dargestellt, indem man sie mit W. auskochte, das Filtrat, welches beim Erkalten nichts absetzte, abdampfte und den Rückstand mit W. behandelte, wobei das Inulin zurückblieb; durch Behandlung mit kochendem W. lässt sich dieses Inulin in eine schwerlösliche Modification *a*, welche beim Erkalten als weisses Pulver niederfällt, und eine leichter lösliche Modification *b*, welche nur durch Abdampfen gewonnen werden kann, trennen. — Auf gleiche Weise wurde das Inulin aus *Rad. Helenii* dargestellt; es bildet nur eine Modification, die beim Erkalten der heissen Lösung niederfällt, und wurde durch Alkohol von anhängendem Helenin gereinigt:

	Dahlieninulin.			Heleniuminulin.	
	a bei 120°	*a* bei 160°	*b* bei 140°	bei 130°	
C	43,95	43,94	44,01	44,30	44,41
H	6,20	6,28	6,21	6,23	6,26
O	49,75	47,78	49,78	49,47	49,33

Man sieht, dass das Heleniuminulin hier etwas weniger Kohlenstoff gab, als bei Mulder, so dass es fast durch C_{24} H_{41} O_{20} ½, also durch eine Mittelstufe, ausgedrückt werden kann. Es ist nicht zu leugnen, dass die Länge des Kochens (bei 15stündigem Kochen geht Inulin ganz in Zucker über) und andere Umstände der Darstel-

Digitized by Google

lungsweise wesentlichen Einfluss auf den Wassergehalt des Inulins haben können. Mit dem Wassergehalte nimmt die Löslichkeit des Inulins zu; aus süssen Wurzeln scheint löslicheres, aus nicht süssen weniger lösliches Inulin gewonnen zu werden, doch geht durch öftere Behandlung mit heissem Wasser die eine Art in die andere über. Die Extracte von *Helenium* und *Taraxacum* enthalten wahrscheinlich nur noch wenig Inulin, sondern statt dessen Zucker.

Warme Inulinlösungen reduciren nicht allein Silber- und Kupfersalze, sondern selbst Bleizucker bei Gegenwart von Ammoniak. Im letztern Falle entsteht zugleich Ameisensäure. In salpetriger Salpetersäure löst sich das Inulin auf, ohne dass W. aus der Lösung Xyloidin fällt.

Beide Inulinarten wurden nun aus gleich concentrirten warmen Lösungen durch gleiche Mengen von Bleizucker und Ammoniak in einer kohlensäurefreien Atmosphäre gefällt, die N. abfiltrirt, ausgepresst, vom Filter genommen und über Schwefels. und Kali einige Tage bei gewöhnlicher Temperatur und einige Stunden bei 100° getrocknet, wobei sie etwas zusammenflossen.

	Inulinbleioxyd aus Helenium.		Desgl. aus Dahlien.	
C	21,52	19,13	25,20	17,38
H	2,85	2,39	3,32	2,16
O	22,56	20,61	27,56	18,32
PbO	53,07	57,87	43,92	62,14

Die erste Bleiverbindung des Alantinulins ist also $= C_{24} H_{36} O_{18}$, 3 PbO (52,02 Bleioxyd), die zweite $= C_{24} H_{36} O_{18}$, 4 PbO, aq (58,41 Bleioxyd). Dagegen die erste Verbindung des Dahlieninulins $= C_{32} H_{48} O_{24}$, 3 PbO (44,85 Bleioxyd), die zweite $= C_{32} H_{48} O_{24}$, 6 PbO (61,92 Bleioxyd).

Diese Verbindungen enthalten neben dem Inulin noch einen in kaltem W. löslichen Körper, welcher durch Zersetzung der in kaltem W. zertheilten Bleisalze durch HS, Verdampfen der filtrirten Lösung und Ausziehung des Rückstandes mit wenig kaltem W, erhalten wird, auch aus der von dem Bleisalze abfiltrirten Flüssigkeit gewonnen werden kann. Er ist dunkelbraun, nicht süss und stellt, durch wiederholte Behandlung mit kaltem Wasser von anhängendem Inulin gereinigt, eine dunkelbraunrothe, zerreibliche, in Alkohol mehr oder minder lösliche Substanz dar. Aus Dahlien wird er in etwas grösserer Menge erhalten. Durch Einwirkung von Essigs. auf Inulin entsteht er nicht. Er kommt mit der Apoglucinsäure überein und es bildet sich also wahrscheinlich durch Einwirkung des Bleioxyds auf Inulin etwas Glucinsäure. — Die nach Ausziehung der Apoglucins. mit wenig kaltem W. zurückbleibende Substanz hat ganz das Verhalten und die Zusammensetzung des Inulins aus Alant; sie besteht aus:

	Dahlien.	Alant.
C	44,22	44,40
H	6,29	6,40
O	49,49	49,20

Digitized by Google

Es ergiebt sich also, dass das Inulin mit verschiedenem Wassergehalte durch verschiedene Darstellungsweise und aus verschiedenen Pflanzen gewonnen wird und daher keine constante Zusammensetzung hat; das reine Inulin ist $= C_{12} H_{20} O_{10}$; bei Verbindung mit Basen geht es z. Th. in Glucins. über, die beim Abdampfen an der Luft zu Apoglucins. wird. Das Inulin ist um so reiner und zuckerfreier, je schwieriger es in kaltem W. löslich ist. *(Ann. der Ch. und Pharm. XLV. p.* 184—192.)

Ueber das Proteintritoxyd, von Schroeder.

Bekanntlich hat Mulder schon vor längerer Zeit durch Zersetzung des chlorigsauren Proteins mittels Ammoniak eine Substanz abgeschieden, die seiner Analyse nach $= C_{40} H_{62} N_{10} O_{15} + H_2O$, also ein Oxyd des Proteins mit Wassergehalt ist. Er nannte dieselbe damals Oxyprotein. Seitdem ist derselbe Körper durch van Laer aus dem Protein der Haare wasserfrei dargestellt und bei derselben Gelegenheit auch ein niederes, ein Bioxyd des Proteins erhalten worden; Mulder selbst hat daher in seiner neuesten Notiz, worin er ankündigt, dass sein Oxyprotein sich stets im Blute finde und ein durch die Respiration in den Lungen entstandnes Oxyd des Proteins sei, den Namen *Tri-Oxyproteine* oder Proteintritoxyd gewählt. Es ist keine Frage, dass das Interesse an den Proteinverbindungen ein immer steigendes und daher jede Erweiterung unserer Kenntniss von denselben ein wahrer Gewinn für die physiologische Chemie ist.

Schroeder suchte zunächst das Atomgewicht des Proteintritoxyds festzustellen. Er stellte die Substanz ganz nach Mulder dar (Centralbl. 1840. S. 516), löste sie in verdünntem Ammoniak auf, verdampfte die braune Lösung zur Trockne, löste den Rückstand in W. und fällte die Lösung sowohl mit essigs. Bleioxyd, als mit schwefels. Silber; beide, flockige und bräunliche Niederschläge wurden gut ausgewaschen und bei 120° getrocknet; sie bestanden dann aus:

	Silbersalz.			Bleisalz.		
C	45,51	80	46,24	45,21	80	46,44
H	6,01	126	5,94	5,69	126	5,97
N	12,85	20	13,39	14,00	20	13,44
O	24,70	31	23,45	23,55	31	23,56
RO	10,93	1	10,98	11,55	1	10,59

Diese Zusammensetzung stimmt ganz mit dem von Mulder analysirten Kupferoxydsalze überein. Das Proteintritoxyd ist also zweibasisch und in allen diesen Verbindungen nur die Hälfte des W. durch ein Metalloxyd ersetzt; woraus natürlich noch nicht folgt, dass die Existenz neutraler Salze unmöglich sei. — Das Proteintritoxyd ist also $= C_{80} H_{124} N_{20} O_{30} + 2 H_2O$ oder $C_{40} H_{62} N_{10} O_{15} + H_2O$ u. daher das Protein selbst jedenfalls $= C_{40} H_{62} N_{10} O_{12}$.

Digitized by Google

Behandelt man eine Auflösung von Proteintritoxyd in überschüssigem Ammoniak mit Chlorgas, so bildet sich viel Schaum, die Flüssigkeit entfärbt sich und setzt einen flockigen Niederschlag ab, der, gewaschen und bei 120° getrocknet, dem chlorigs. Protein sehr ähnlich ist. — Durch gleiche Behandlung einer Auflösung des Proteintritoxyds in Kali erhält man einen ganz ähnlichen Körper. Beide sind Verbindungen des Proteintritoxyds mit chloriger Säure, ganz analog der gleichen Verbindung des Proteins und des Proteinbioxyds:

	Aus Ammoniak		Aus Kali		
C	49,12	48,25	48,18	60	47,50
H	6,01	6,19	6,38	96	6,20
N		13,02	12,99	15	13,75
O				27	27,96
Cl	4,09	5,54	5,47	2	4,59

$= 3\ (C_{40}\ H_{62}\ N_{10}\ O_{15},\ H_2O) + 2\ Cl_2\ O_3$.

Löst man dieses Product in Ammoniak auf, verdampft zur Trockne und zieht den Salmiak durch Alkohol aus, so wird die Verbindung unter Gasentwicklung bräunlich, und man erhält kein höheres Proteinoxyd, sondern wieder das Hydrat des Proteintritoxyds (51,54 C und 6,88 H). *(Annal. der Ch. u. Ph. XLV. p. 55—61.)*

Ueber die Zusammensetzung des Leims, von v. Goudoever.

Bekanntlich hat Liebig nach Scheerer's Analysen für den Leim die Formel $C_{48}\ H_{67}\ N_{15}\ O_{18}$ angenommen, während Mulder aus seinen Analysen des Leims und auch der chlorigs. Verbindung desselben (Centralbl. 1840 S. 40) die Formel $C_{13}\ H_{20}\ N_4\ O_5$ oder $C_{52}\ H_{80}\ N_{16}\ O_{20}$ ableitet. — Der Verf. hat die Analysen mit reinem, durch Alkohol aus Hausenblasenlösung gefällten, keine wägbare Aschenmenge enthaltenden Fischleim wiederholt, und sich vorher überzeugt, dass der bei 100° getrocknete Leim bis 120° noch ohne Zersetzung etwas Wasser abgiebt, dass also Scheerer den Wasserstoff zu hoch gefunden hat. Die Verbrennung des bei 120° getrockneten Fischleims mit Kupferoxyd und chlors. Kali gab aber:

C	49,81	50,00	52	50,37
H	6,73	6,72	80	6,33
N			16	17,95
O			20	25,36

Kocht man reinen Leim 55 Stunden lang mit Wasser, so gelatinirt er beim Abdampfen nicht mehr, ist leicht in W. löslich, ballt sich in nicht ganz wasserfreien Alkohol und Aether zusammen und kann nach dem Trocknen leicht zu weissem Pulver zerrieben werden. Er hat dabei 1 At. W. aufgenommen:

C	49,50	49,56	52	49,67
H	5,56	6,54	82	6,39
N	17,36	17,36	16	17,69
O	26,58	26,54	21	26,25

Digitized by Google

Ganz dieselbe Verbindung erhält man, wenn chlorigs. Leim in Ammoniak gelöst, abgedampft und der Rückstand mit Alkohol ausgezogen, oder Leimlösung geradezu mit Chlor behandelt, mit Ammoniak gesättigt und dann mit Alkohol ausgezogen wird. Behandelt man lange gekochte Leimlösung mit Chlorgas, so bilden sich zwei Verbindungen, eine schaumartige, oben schwimmende und eine gallertartige, zu Boden sinkende, welche beide beim Trocknen viel chlorige Säure verlieren.

Nach den Verbindungen des Leims mit Gerbsäure ist übrigens die Formel des gelatinirenden unveränderten Leims $C_{13}\ H_{20}\ N_4\ O_5$ und vervierfacht sich nun bei der Hydratisirung durch Kochen und bei der Verbindung mit chloriger Säure. *(Ann. der Ch. u. Pharm. XLV. p. 62—67.)*

Ballot, über das Xyloidin.

Pelouze hält das Xyloidin für ein Stärkmehl, in dem 1 Aeq. W. durch Salpeters. ersetzt ist. Der Verf. zeigt indess, dass dasselbe zusammengesetzter Natur sein muss. Durch Kalilauge wird es in einen löslichen und einen unlöslichen Theil geschieden. — Durch Behandlung von Stärke mit wenig gewöhnlicher Salpeters. entsteht kein Xyloidin, wenigstens bildet sich bei Verdünnung der Lösung mit Wasser kein N. — Vermischt man Kartoffelstärke in einem Glasmörser allmälig mit rauchender Salpeters. (aber schnell und innig), bis alle Körnchen durch Reiben verschwunden sind, so erhält man eine durchsichtige Gallerte, aus der sich bei Behandlung mit W. das Xyloidin als weisses, grob körniges Pulver abscheidet, das ausgewaschen und bei 120° getrocknet wird. Aus 4,6 Th. bei 100° getrockneten Stärkemehls erhält man so 4,8 Th. bei 100° getrocknetes Xyloidin. Zu keiner Zeit der Bereitung entwickelt sich ein Gas, auch giebt die abgedampfte und mit Ammoniak gesättigte wässrige Flüssigkeit mit Kalksalzen keinen Niederschlag. — Der Gehalt an C und H in Xyloidin von verschiedenen Bereitungen ergab sich folgendermaassen:

C	37,97	37,01	37,55	36,45	36,48	36,80	36,62	36,95
H	4,92	4,92	5,01	4,68	4,71	4,62	4,77	4,73

Das X. wurde mehrmals mit Alkohol ausgezogen, und das Ungelöste bei 120° getrocknet, es bestand aus:

C	36,76	37,18	37,29	15	37,31
H	4,79	5,00	4,99	24	4,84
N	5,65	5,76	5,17	2	5,76
O				16	52,09

Die Xyloidinbildung würde sich hiernach so erklären: $5\,(C_{12}H_{20}O_{10}) - 2\,H_2O + 4\,N_2\,O_4 = 4\,(C_{15}\,H_{24}\,N_2\,O_{16})$,

Der in Aetzkali unlösliche Theil des Xyloidins enthielt nach verschiedenen Bereitungen:

C	37,24	36,27	36,63
H	4,65	4,39	4,44

Digitized by Google

Die alkoholische Lösung gab mit Essigsäure einen weisslichen, flockigen Niederschlag, der nach dem Auswaschen und Trocknen enthielt:

C	37,79	38,23
H	4,99	4,88

Das Verhältniss von C : H ist also sowohl in dem in Kali löslichen, als in dem unlöslichen Theile = 12 : 18. — Keine der Analysen stimmt mit der Formel von Pelouze überein, welche 35,19 C, 4,3 H, 6,79 N und 55,72 O verlangt. *(Ann. der Chem. u. Ph. XLV. p. 47—51.)*

Ueber die Pyrogallussäure, von Stenhouse.

Durch Destillation von Gallussäure oder Gerbsäure erhält man die Pyrogalluss. nur mit grossem Verluste frei von empyr. Oele. Besser ist folgende Darstellungsmethode, wenn man grössere Quantitäten sich verschaffen will:

Man behandelt fein gepulverte Galläpfel nach und nach mit kaltem Wasser, bis sie erschöpft sind. Die Auszüge verdampft man und trocknet sie stark ein. Die schwammige, zerfliessliche Masse, die im Geschmack und Farbe dem Catechu sehr ähnlich ist, erhitzt man in dem von Mohr zur Sublimation der Benzoësäure vorgeschlagenen Apparate 10—12 Stunden lang auf einem Sand-, besser aber Metallbad, indem man die Temperatur so nahe als möglich bei 184° C. hält, obschon sie gegen Ende der Sublimation um wenige Grade steigen kann. — Die Krystalle der Pyrogallussäure gehen durch das Filtrirpapier, welches das sie immer begleitende brenzliche Oel aufnimmt. Bei sorgfältiger Regulirung des Feuers fallen die Krystalle ganz weiss aus; wenn sie, was bisweilen eintritt, schwach gefärbt sind, so werden sie durch eine zweite Sublimation leicht gereinigt.

Diese Methode bietet den Vortheil dar, dass man mit einem Pfd. Extract oder mehr auf einmal arbeiten kann. Bei einem Versuche gaben 1380 Grm. getrockneten Extracts 69 Grm. vollkommen reine, und 74 Grm. etwas gefärbte Krystalle, im Ganzen also 143 Grm. = 10,3 pCt. Da nun die Galläpfel mehr als ihr halbes Gewicht in Wasser löslicher Materie enthalten, so ist die Quantität Pyrogallussäure, welche man daraus nach diesem Verfahren erhalten kann, sehr beträchtlich.

Die Pyrogallussäure hat einen sehr bitteren, dem des Salicins ähnlichen Geschmack; im reinen Zustande röthet sie Lakmuspapier nicht, wenn sie aber in einer zu hohen Temperatur sublimirt wurde, so ist sie von ein wenig einer flüchtigen Säure begleitet, welche eine Röthung des Lakmuspapiers veranlasst. Mit Auflösungen von schwefelsaurem Eisenoxydul liefert sie eine tief indigblaue Farbe, ohne N. Enthält das Oxydulsalz etwas Oxyd, so geht die Farbe bald in dunkelgrün über; bei reinem Salze bleibt die rein blaue Farbe sehr lange. Mit schwefelsaurem Eisenoxyd entsteht eine gelblichrothe, mit Eisen-

Digitized by Google

chlorid eine viel lebhafter rothe Farbe, aber kein Niederschlag. Tröpfelt man Pyrogallussäure in Kalkmilch, so erscheint eine schön purpurrothe Farbe, die indessen bald in dunkelbraun übergeht. Mit Aetzbaryt färbt sie sich dunkelbraun und bald schwarz. Die Reactionen auf Eisensalze und Kalkmilch sind die besten Prüfungsmittel auf Pyrogallussäure und es kann dadurch die Gegenwart einer sehr geringen Menge derselben ausgemittelt werden. Sie ist sehr leichtlöslich in Wasser; die wässrige Auflösung wird, der Luft ausgesetzt, bald schwarz. Sie ist ferner leichtlöslich in Alkohol, obschon nicht in dem Grade, als in W. Der Geschmack der alkoholischen Lösung hat einige Aehnlichkeit mit Laudanum. Von verdünnter Schwefels. wird die Pyrogallussäure zuerst geröthet, alsdann geschwärzt. Jod ist ohne Wirkung, trocknes Chlor färbt die Krystalle der Säure schön roth, dann schwarz. Leitet man Chlorgas durch eine Auflösung von Pyrogallussäure, so entsteht eine hyacinthrothe Farbe, indem viel Salzsäure entweicht; es entsteht indessen kein Niederschlag und beim freiwilligen Verdampfen erhält man keine Krystalle, sondern nur eine röthliche, gummiartige Masse. Pyrogallussäure reducirt die Oxyde von Gold, Silber und Platin zu Metall und fällt sie vollkommen aus ihren Auflösungen. — Die bei 100° getrocknete sublimirte Säure besteht aus:

C	57,60	8	=	611,480	57,61
H	4,78	8	=	49,918	4,70
O	37,62	4	=	400,000	37,69
	100,00			1061,398	100,00

Ein Hydrat der Pyrogallussäure suchte man zu erhalten durch Auflösen sehr reiner Krystalle in sehr wenig W. und Verdampfen der Lösung im leeren Raume über Schwefels. Sie gab weisse seidenglänzende Nadeln, die jedoch ebenfalls wasserfrei waren, denn sie enthielten 4,97—4,79 H, 57,58—57,83 C.

Das durch neutr. essigs. Blei in der Kälte gefällte, unter Luftausschluss gewaschene und im Vacuo getrocknete Bleisalz enthielt:

C	24,51	8	=	611,480	24,89
H	2,28	8	=	49,918	2,03
O	16,03	4	=	400,000	16,30
PbO	57,18	1	=	1394,500	56,78
	100,00			2455,898	100,00

Das Mittel aus den Atomgewichtsbestimmungen gab für die Säure die Zahl 1044, was ziemlich nahe mit der berechneten Zahl 1061 übereinstimmt. — Es ist demnach erwiesen, dass die Formel der Pyrogallussäure $C_8 H_8 O_4$ ist und nicht $C_6 H_6 O_3$. Die erstere Formel, $C_8 H_8 O_4$, ist von dem verstorbenen R. C. Campbell gefunden worden*.

Setzt man zu einer Auflösung von Pyrollgallussäure einen einzigen Tropfen Ammoniak, so wird sie alkalisch und nimmt eine dun-

* Geiger's Pharm. V. Aufl. S. 859.

kelbraune Farbe an. Beim Verdampfen einer mit einem grossen Ueberschusse von Ammoniak versetzten Auflösung von Pyrogallussäure im leeren Raume schied sich die Säure in undeutlichen, dunkelbraunen Krystallen aus, die durch Zerreiben indessen heller braun wurden. Sie entwickelten beim Erhitzen mit Kalilauge oder mit Aetzkalk keine Spur von Ammoniak und bestanden aus:

C	55,38	55,58
H	4,83	4,96
O	39,79	39,46
	100,00	100,00

Die Reactionen des vermeintlichen pyrogallussauren Ammoniaks mit Eisensalzen und mit Kalkmilch stimmten genau mit denen der S. selbst überein. Es lässt sich hieraus schliessen, dass die Pyrogallussäure sich nicht mit Ammoniak verbindet, dass sie aber, in Berührung damit, etwas Sauerstoff aufnimmt.

Die Auflösungen der Pyrogallussäure werden durch Zusatz von etwas Kali ebenfalls alkalisch und noch dunkler gefärbt, als mit Ammoniak. Die Färbung tritt zuerst an der Oberfläche der Flüssigkeit auf und man sieht deutlich, dass sie Wirkung der Oxydation ist. Beim Verdampfen im leeren Raume erhielt man eine schwarze, gummige Masse, die keine Neigung zur Krystallisation zeigt. Nach dem Auflösen der schwarzen Masse und Zusatz von Schwefelsäure entstand deutliches Aufbrausen, wie es scheint von entweichender Kohlensäure; eben so entwickelten sich reichliche Dämpfe von Essigsäure, die am Geruche leicht erkennbar waren. Wenn die Auflösung concentrirt ist, so schlägt sich ein wenig einer dunkelbraunen Materie nieder; in einer verdünnten Auflösung tritt diess nicht ein. Versucht man diesen N. auf einem Filter zu sammeln und ihn durch Waschen mit etwas kaltem Wasser von Schwefelsäure zu befreien, so löst er sich augenblicklich auf. Mit Natron beobachtet man ein ähnliches Verhalten der Gallussäure. Es ist demnach klar, dass die Pyrogallussäure durch Alkalien zersetzt wird, sich aber nicht damit verbindet und dass ihre sauren Eigenschaften sehr schwach sind. In dieser, so wie noch in anderer Beziehung steht sie der Pyromeconsäure sehr nahe.

Versetzt man essigs. Kupferoxyd mit Pyrogallussäure, so entsteht ein dunkelbrauner, sich schnell schwärzender N., der sehr leicht in W. löslich ist, so dass sich beim Waschen damit der grösste Theil auflöst. Die zuerst durch das Filter gehende Portion ist farblos, wenn sie aber einige Minuten steht, so wird sie dunkelbraun und setzt langsam einen neuen Niederschlag ab. Die zuerst gebildete Verbindung scheint durch Wasser zersetzbar zu sein.

Bringt man Pyrogallussäure zu einer Auflösung von saurem chromsaurem Kali, so wird letztere augenblicklich gelblichbraun, dann dunkelbraun, fast undurchsichtig; es entsteht aber kein N. *(Ann. der Chem. und Pharm. XLV. S. 1—7.)*

Digitized by Google

Kleinere Mittheilungen.

Ueber das Fuselöl des Getreidebranntweins und die Verwandlung der Oenanthsäure in Margarinsäure. Bekanntlich hat Kolbe in diesem Fuselöle ausser den bereits von Mulder nachgewiesenen Bestandtheilen, dem Kornöle und dem Oenanthäther auch noch Margarinsäure gefunden. Mulder fand diess bestätigt, indessen nicht überall und in verschiedenem Grade, wie denn offenbar die Quantität und Qualität des Fuselöles sehr von der Art des Getreides, der Leitung der Destillation selbst, der etwaigen Anwendung von Butter oder Fett zu Verhütung des Uebersteigens u. s. w. abhängen mag. Die Fette der Getreidearten sind aber noch so gut wie gar nicht untersucht. — Die Margarins. des Fuselöles ist nach Mulder sehr schwer von anhängender Oenanthsäure zu reinigen. Die Margarinsäure könnte herrühren von einer Zersetzung etwa im Getreide vorhandener Margarinsäure, oder vielleicht auch von der Zersetzung der Oenanthsäure. Vergleicht man nämlich die vorhandenen Analysen sublimirter Oenanthsäure, so findet man stets einen grossen Wasserstoffüberschuss, der sich der Margarins. nähert, so dass eine Zersetzung der Oenanthsäure durch Destillation wahrscheinlich wird. Davon mögen auch die abweichenden analytischen Resultate mit önanthsauren Salzen herrühren. In der That fand auch Mulder, dass die Oenanthsäure aus Getreidefuselöl durch wiederholte Sublimation in eine Säure von der Zusammensetzung und dem Atomgewicht der Margarinsäure übergeht, welche auch das gallertartige Natronsalz liefert, das Liebig und Pelouze aus der Oenanthsäure erhielten. Um indess diese Thatsache, welche den veränderlichen Margarinsäuregehalt des Fuselöles vollständig erklären würde, ganz zweifellos zu machen, ist es durchaus nöthig, den Versuch mit ganz reiner Oenanthsäure aus Franzbranntwein zu wiederholen. (*Annal. der Chem. und Pharm. XLV. p.* 67—71.)

Zusammensetzung der schwefligsauren Thonerde. Nach Gouginsperg erhält man dieses Salz durch Auflösen reiner frisch gefällter Thonerde in kalter wässriger schwefliger Säure bis zur Sättigung und Erhitzung der sauren Lösung bis 74°. Es schlägt sich dabei unter reichlicher Entwicklung schwefliger Säure ein weisses Pulver nieder. Die nicht erhitzte Flüssigkeit giebt beim Verdampfen im Vacuo nur eine gummige Masse, die an der Luft nach und nach in schwefelsaure Thonerde übergeht. Die vom weissen Pulver abfiltrirte Lösung enthält keine Spur Thonerde. Das weisse Pulver ist in Wasser unlöslich, löslich in schwefliger Säure, giebt in der Hitze schweflige Säure und hinterlässt beim Glühen reine Thonerde; an der Luft, besonders im feuchten Zustande, geht es leicht in schwefelsaures Salz über. Es enthält 42,6—43,6 Thonerde und 26,59 – 27,5 schweflige S., ist also ein wasserhaltiges dreifach basisches Salz = $SO_2 + Al_2O_3 + 4$aq. (*Annal. der Chem. und Pharm. XLV. p.* 132—134.)

Mixtura anglicana und *chlorata*. Unter dem Namen *M. anglicana* ist in der Pfalz folgende Magistralformel üblich: ℞ *Magnes. sulph.* ℥j*ß*. *Aq. rub. id.* ℥jv*ß*, *Syr. rub. id.*, *Aceti rub. id. ana* ℥j. — *Mixt. chlorata*, dagegen heisst folgendes Mittel: ℞ *Natri chlorati*, *Succ. liquir. dep. ana* 3jj, *Aq. rub. id.* ℥jv*ß*, *Syr. simpl.* ℥j. (*Jahrb. für prakt. Pharm.* 1841. *S.* 288.)

Digitized by Google

Anzeiger.

Die Gebühren für die Zeile oder deren Raum sind 2 Ngr. — Alle angezeigten Bücher sind durch *Leopold Voss* in *Leipzig* zu beziehen.

J. F. Luhme & Comp.

in

Berlin.

Kur - Strasse No. 51.

empfehlen hierdurch ihr vollständig assortirtes Magazin

pharmaceutischer, chemischer, physikalischer Geräthschaften u. Apparate, mineralogischer, geognostischer und meteorologischer Instrumente.

Sie übernehmen die vollständigen Einrichtungen und Erneuerungen von Apotheken und Laboratorien, physikalischer und chemischer Cabinette für Universitäten, Gymnasien, Gewerbeschulen und ähnlicher Institute.

Durch vielseitige Verbindungen und Reichhaltigkeit ihres Lagers sind sie in den Stand gesetzt, den geehrten Anforderungen in kurzer Frist vollständig genügen zu können, wobei sie stets darauf bedacht sein werden, jeden Auftrag durch sorgfältige wie schleunige Ausführung im Interesse der resp. Herren Besteller zu realisiren.

Die neueren, auf Chemie, Pharmacie, Physik und andere Naturwissenschaften bezüglichen Apparate und Instrumente sind grösstentheils vorräthig oder werden nach eingesandten Modellen, Zeichnungen oder Angaben des Autors genau und in kurzer Zeit ausgeführt. — Noch empfehlen wir die nach neueren Angaben veränderten Apparate zur Arsenikentdeckung von Marsh, nach Mitscherlich, Duflos etc. Zu Einrichtungen von Laboratorien, die verschiedenen Destillations- und Kühlungsapparate, nebst allen anderen nothwendigen Utensilien, Decoct- und Abdampf-Apparate in allen Grössen, galvanoplastische Apparate und die nach den neuesten Erfahrungen construirten galvanischen Apparate zum Vergolden, Versilbern, Verkupfern etc. aller Arten metallischer Gegenstände, nebst der dazu erforderlichen Cyangold-, Cyansilberlösung und allen übrigen hierzu nothwendigen Ingredienzien, von 5 bis 10 Pfg.

Eine gedruckte, leicht verständliche Anweisung, die wir unseren Vergoldungs-Apparaten beifügen, setzt Jedermann in den Stand, sich die nöthigen Lösungen selbst zu bereiten und metallische Gegenstände jeder Art dauernd und haltbar zu vergolden, versilbern etc. Auf Verlangen fügen wir jedoch auch die stets vorräthigen Lösungen bei

Cyangoldlösung das Pfund 1 Rthlr. 10 Sgr.
Cyansilberlösung d. Pfund — - 16 Sgr.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Hirschfeld.

Digitized by Google

Pharmaceutisches Central Blatt.

12. April 1843. № 15.

Redaction: Dr. A. Weinlig.

INHALT. Beiträge zu Kenntniss der verschiedenen Gerbstoffarten und adstringirenden Substanzen, von STENHOUSE. — Untersuchung des Gummigutts, von BUCHNER. — Ueber eine neue Mutterpflanze des *Gummi Ammoniacum*.

KL. MITTH. Das sogenannte Aventuringlas. — Darstellung reinen Silberoxyds und metallischen Silbers nach GREGORY. — Thein im Paraguay-Thee. — Naphthalin als Heilmittel. — Darstellung von Sauerstoffgas. — Grüner Harn.

Beiträge zu Kenntniss der verschiedenen Gerbstoffarten und adstringirenden Substanzen, von STENHOUSE.

Man pflegt bekanntlich die Gerbstoffarten schlechtweg einzutheilen in solche, welche mit Eisenoxydsalzen einen schwarzen, und in solche, die damit einen grünen Niederschlag hervorbringen. Wahrscheinlich aber sind einige dieser Varietäten von Gerbstoff, die in ihren Reactionen auf Eisensalze und in ihrem Verhalten überhaupt übereinstimmen, noch keineswegs identische Materien. Es ist deshalb zu bedauern, dass es nicht gelingt, reinen Gerbstoff aus irgend einer anderen Materie als aus Galläpfeln darzustellen. Wenn man aber Eichenrinde, Aeckerdoppen (*Valoniae*), Sumach, Kino, Catechu u. s. w. auf ähnliche Weise mit Aether behandelt, so erhält man nur eine Flüssigkeitsschicht. Das Verfahren von PELOUZE ist für diese Materien demnach nicht anwendbar.

Da nun der Gerbstoff der Galläpfel und die Gallussäure die einzigen Materien sind, von welchen man weiss, dass sie bei der Destillation Pyrogallussäure liefern — eine Säure, deren Verhalten so charakteristisch ist, dass man sie leicht erkennen kann, so versuchte STENHOUSE diesen Umstand als Prüfungsmittel für die Gegenwart der Gallussäure zu benutzen, ferner auch um nachzuweisen, ob der in diesen Materien enthaltene Gerbstoff von ähnlicher oder anderer Beschaffenheit als der in den Galläpfeln sei.

Sumach. Es wurde eine Quantität Sumach mit heissem Wasser digerirt, filtrirt und die Flüssigkeit zur Trockene verdampft. Das

Digitized by Google

erhaltene trockene Extract wurde der trockenen Destillation unterworfen. Die in die Vorlage übergehende Flüssigkeit gab zwar keine Krystalle von Pyrogallussäure, sie enthielt aber offenbar diese Säure, indem sie alle ihre charakteristischen Reactionen zeigte.

Mehrere Pfunde Sumach wurden nun wiederholt mit Wasser gekocht und filtrirt. Der in der Flüssigkeit vorhandene Gerbstoff wurde durch eine Auflösung von Leim gefällt und abfiltrirt; seine Quantität war sehr beträchtlich. Die klare, zur Extractconsistenz verdampfte Flüssigkeit wurde mit heissem Alkohol behandelt, der grösste Theil des Alkohols abdestillirt und der Rückstand auf die Seite gestellt. Als nach mehreren Tagen nichts auskrystallisirt war, wurde die alkoholische Auflösung im Wasserbade zur Trockene verdampft und in einem verschliessbaren Gefässe mit Aether behandelt. Nach dem freiwilligen Verdunsten des Aethers zeigten sich reichliche, gefärbte Krystalle, die nach dem Behandeln mit Thierkohle und Umkrystallisiren farblos wurden und ganz den Seidenglanz, so wie das Verhalten der Gallussäure zeigten. Beim Destilliren lieferten sie viel Pyrogallussäure. Sie wurden bei 100° getrocknet und der Analyse unterworfen.

C	50,12	49,73	7	49,89
H	3,64	3,76	6	3,49
O	46,24	46,51	5	46,62
	100,00	100,00		100,00

Um das Atomgewicht der Säure zu bestimmen, wurde das basische Bleisalz dargestellt durch Zusatz einer Lösung der vom Sumach erhaltenen Säure zu einem Ueberschusse von siedendem essigsauren Bleioxyd. Es schlug sich als ein gelbes, kaum krystallinisches Pulver nieder und wurde gleichfalls bei 100° getrocknet. Es enthielt dann 75,84—76,35 PbO. Da nun das zweibasische galluss. Bleioxyd $C_7 H_6 O_3 + 2\,PbO$, 76,69 pCt. Bleioxyd enthält, so bleibt kein Zweifel, dass Gallussäure in bedeutender Menge fertig gebildet im Sumach enthalten ist.

Um den Gerbstoff des Sumachs frei von Gallussäure zu erhalten, macerirte man eine bedeutende Quantität Sumach mit sehr wenigem kalten Wasser, filtrirte die Flüssigkeit ab und schlug den darin enthaltenen Gerbstoff nieder, indem man zur Lösung nach und nach ungefähr das halbe Volum Schwefelsäure in kleinen Mengen setzte. Der ziemlich bedeutende Niederschlag hatte eine bräunlich-gelbe Farbe. Er wurde auf Leinen gesammelt, mit etwas kaltem W. gewaschen und stark zusammengepresst, dann getrocknet und destillirt, wobei er eben so reichlich Krystalle von Pyrogallussäure gab, als eine gleiche Quantität Galläpfelgerbstoff gegeben haben würde. Ein zweiter Theil des durch Schwefelsäure gefällten Sumachgerbstoffs, gereinigt wie der vorhin erwähnte, wurde eine Stunde lang mit einer Mischung von 2 Theilen Wasser und einem Theile Schwefelsäure gekocht. Die heissfiltrirte Flüssigkeit setzte beim Erkalten eine reichliche Menge von harten, dunkelbraunen Krystallen ab, die auf einem Filter gesammelt, mit etwas kaltem Wasser gewaschen, dann gepresst und ge-

Digitized by Google

trocknet wurden. Sie wurden wiederholt in wenig Wasser gelöst und so lange mit Thierkohle behandelt, bis sie vollkommen farblos waren. Die Analyse gab 49,91 C und 3,75 H, also Gallussäurehydrat. Ein anderer Theil des mit Schwefelsäure gefällten Sumachgerbstoffs, der durch Auswaschen und Pressen so viel wie möglich von anhängender Säure befreit war, wurde befeuchtet und dann in einem offenen Gefässe länger als fünf Wochen bei einer Temperatur von 21° C. stehen gelassen; durch Behandeln mit Alkohol und Aether, wie oben beschrieben, erhielt man leicht Krystalle von Gallussäure.

Der Sumach scheint demnach den Galläpfeln näher zu stehen, als irgend eine der anderen adstringirenden Substanzen.

Das Product der Einwirkung von Schwefelsäure auf den Gerbstoff, sowohl des Sumachs, als der Galläpfel, ändert sich mit der Concentration der angewandten Säure. Will man nur Gallussäure erhalten, so bedient man sich am besten der sieben- bis achtfach verdünnten Säure, digerirt damit ungefähr einen Tag lang, indem man von Zeit zu Zeit das verdampfte Wasser durch neues ersetzt, und concentrirt zuletzt die Flüssigkeit bei einer sehr mässigen Wärme. Fast der ganze angewandte Gerbstoff ist dann in Gallussäure verwandelt, die sich in schwach gefärbten und mithin leicht zu reinigenden Krystallen absetzt. Gebraucht man hingegen eine concentrirtere Säure, so haben die Krystalle eine sehr dunkle Farbe, und das wiederholte Reinigen derselben mittels Thierkohle ist stets mit Mühe und Verlust verbunden. Ausserdem führt concentrirte S. ungefähr nur die Hälfte des Gerbstoffs in Gallussäure über; die andere Hälfte wird in eine sehr dunkelgefärbte, pulvrige Substanz, von entschieden sauren Eigenschaften, verwandelt, die im Aeussern dem Humus ähnelt.

Salzsäure führt den Gerbstoff eben so in Gallussäure über, wie es die Schwefels. thut. Ist die Salzs. genügend verdünnt und findet die Digestion bei mässiger Hitze Statt, so wird der Gerbstoff fast ganz zu schwach gefärbter Gallussäure aufgelöst und nur sehr wenig von der schwarzen unlöslichen Masse gebildet. Wird aber im Gegentheile eine nur dreifach verdünnte S. angewandt und das Kochen eine Stunde lang fortgesetzt, so wird ungefähr die Hälfte in stark dunkelgefärbte Gallussäure übergeführt, während der Rest sich in die schon erwähnte schwarze unlösliche Masse verwandelt. Der Gerbstoff wird aus seinen Lösungen durch Salzsäure vollständiger gefällt, als durch Schwefels.; es ist gleichgültig, welche von beiden Säuren man zur Darstellung von Galluss. anwendet. Der einzige Vortheil, den die Anwendung der Salzs. gewährt, beruht darauf, dass beim Abdampfen beider Säuren im Wasserbade, bis fast zur Trockne, der grössere Theil der Salzs. leicht fortgetrieben werden kann. Salpeters. schlägt den Gerbstoff nicht aus seinen Lösungen nieder, verwandelt ihn aber fast augenblicklich, unter Bildung von Stickoxydgas, in sehr reine Oxalsäure.

Die durch Einwirkung von Schwefel- oder Salzsäure auf Gerbstoff neben der Gallussäure entstehende, schon erwähnte Substanz hat die Farbe des Russes und ist fast geschmacklos. Sie ist unlöslich

Digitized by Google

in kaltem, und schwach löslich in siedendem W.; auf befeuchtetes Lakmuspapier gelegt, röthet sie dieses stark; mit kaltem oder heissem Alkohol giebt sie leicht eine sehr saure Lösung, die durch W. gefällt wird. Eben so löslich ist sie in allen Alkalien, und zersetzt, durch Temperaturerhöhung unterstützt, die kohlensauren Salze derselben. Mit Ammoniak gesättigt und durch Digestion neutralisirt, giebt sie mit Silber-, Kupfer-, Eisen-, Blei-, Baryt- und Kalksalzen entweder dunkelbraune oder olivenfarbene Niederschläge. Ihre alkalischen Lösungen sind dunkelbraun und sie werden daraus durch Säuren vollständig niedergeschlagen. Die Substanz scheint dieselben Eigenschaften zu haben, gleichviel, ob sie vermittelst Salzs., oder vermittelst Schwefels. dargestellt wurde. Der Verf. schlägt vor, sie Melangerbsäure zu nennen.

Valonia (Ackerdoppen, von *Quercus Aegylops*). Das getrocknete Extract der Valonia, bereitet wie das vom Sumach, gab bei der trockenen Destillation kein Zeichen von Pyrogallussäure. Auf Gallussäure wurde die Valonia geprüft durch Fällen einer concentrirten Lösung mittels Leim, Verdampfen der klaren Flüssigkeit zu einem Extracte und Kochen mit Alkohol. Der Alkohol wurde destillirt und der Rückstand mit Aether behandelt, genau wie beim Sumach. Es wurde eine kleine Menge von Krystallen erhalten. Sie zeigten mit Eisensalzen und anderen Reagentien die Eigenschaften der Gallussäure und gaben beim Destilliren Krystalle von Pyrogallussäure.

Die concentrirtesten Lösungen von Valonia geben mit Schwefels. nur einen spärlichen Niederschlag und man muss, um auf diese Weise Gerbstoff zu erhalten, bedeutende Quantitäten von Valonia anwenden. Der Niederschlag hat eine hellgelbe Farbe. Beim Destilliren gab er eine voluminöse Kohle und fast keine empyreumatischen Producte; die in der Vorlage gesammelte Flüssigkeit war fast farblos und zeigte keine Spur von Pyrogallussäure. Der Valoniagerbstoff scheint demnach wesentlich verschieden vom Galläpfelgerbstoff.

Eichenborke. Das Extract der Eichenrinde, getrocknet und destillirt, giebt keine Spur von Pyrogallussäure. Stenhouse versuchte Gallussäure zu erhalten durch Behandeln einer Eichenrinde-Abkochung auf die schon beschriebene Art. Obgleich er mit bedeutenden Mengen (6—8 *M.*) arbeitete, so gelang es doch nach mehreren Versuchen nicht, Krystalle von Gallussäure zu erhalten. Der Eichenrindengerbstoff, niedergeschlagen durch Schwefelsäure, hat eine rothbraune Farbe; der Destillation unterworfen zeigt er keine Pyrogallussäure. Beim Kochen des Gerbstoffs mit verdünnter Schwefels., wurde er dunkler gefärbt und fast unlöslich, sowohl in kaltem, wie in warmen Wasser, etwas löslicher, jedoch nur unbedeutend, in alkalischen Flüssigkeiten. Bei Zusatz einer S. fielen einige rothliche Flocken nieder. Alkohol löste etwas davon auf und nahm eine hellrothe Farbe an. — Demnach scheint der Eichengerbstoff von dem Galläpfelgerbstoff verschieden zu sein.

Divi-Divi (Samenkapseln von *Caesalpinia Coriaria*). Der Geschmack der Divi-Divi ist im höchsten Grade adstringirend und

Digitized by Google

bitter; das adstringirende Princip ist jedoch nur in der äusseren Rinde der Schale enthalten; die innere Hülle, welche den Samen umschliesst, ist fast geschmacklos. Die wässrige Lösung von Divi-Divi giebt mit Leim einen reichlichen Niederschlag. Wird zur Trockne abgedampftes Extract von Divi-Divi destillirt, so enthält die in der Vorlage sich ansammelnde Flüssigkeit, obgleich sie keine Krystalle von Pyrogallussäure giebt, doch diese Substanz, da sie ihre charakteristischen Reactionen zeigt.

Wurde Divi-Divi auf die schon beschriebene Weise auf Gallussäure untersucht, so gelang es leicht, eine beträchtliche Menge röthlich gefärbter Krystalle zu erhalten, die durch Behandeln mit Thierkohle ganz weiss wurden. Sie zeigten die gewöhnlichen Reactionen und die Zusammensetzung (50,0 C, 37 H) der Gallussäure und gaben bei der Destillation Pyrogallussäure. Das Bleisalz enthielt 76,4 PbO.

Schwefels. giebt, selbst in sehr concentrirten Divi-Divi-Lösungen einen spärlichen dunkelbraunen Niederschlag, der getrocknet und destillirt, keine Spur von Pyrogallussäure gab und eine voluminöse Kohle hinterliess. Der Divi-Divi-Gerbstoff scheint mithin wesentlich verschieden von dem der Galläpfel.

Kino. Die untersuchte Art von Kino war die afrikanische Sorte. Stenhouse war nicht im Stande, Gallussäure darin zu entdecken. Schwefels. fällte den Kinogerbstoff als einen voluminösen, dunkelrothen Niederschlag, der bei der Destillation kaum eine Spur von flüchtigen Producten und Pyrogallussäure gab. Salpetersäure verwandelte den Kino vollständig in Oxalsäure.

Catechu. Die hellgefärbte kubische Sorte des Catechu enthält durchaus keine Gallussäure, aber Catechin und eine Art Gerbstoff, die mit Eisensalzen olivenfarbene Niederschläge giebt. Schwefelsäure schlägt diesen Gerbstoff mit braungelber Farbe nieder; mit verdünnter Schwefels. gekocht wird er dunkelbraun, ähnlich dem Eichenrindengerbstoffe. Kaltes, wie kochendes W. lösen ihn nicht, selbst stark alkalische Flüssigkeiten lösen nur einen kleinen Theil. Er ist ebenfalls unlöslich in Alkohol und Aether. Destillirt gab der Gerbstoff weder Kennzeichen auf Pyrogallussäure, noch auf Pyrocatechin. Catechin, welches den in kaltem Wasser unlöslichen Theil des Catechu ausmacht, gab destillirt das Pyrocatechin Zwenger's in beträchtlicher Menge. *(Annal. der Ch. und Pharm. XLV. p. 7—19.)*

Untersuchung des Gummigutts, von Buechner.

Die Resultate dieser Untersuchung sind von den frühern in sofern abweichend, als sie nachweisen, dass der Hauptbestandtheil, das in Aether lösliche Harz (78—80 p. c.), alle Charaktere einer fetten S. hat. Diese Fettsäure ist auch der gelbe Farbstoff. Ausserdem ist noch ein der Stärke isomerisches Gummi (12—20 p. c.), sehr wenig

Digitized by Google

Stärke und eine kleine Menge eines in Alkohol und Wasser löslichen rothbraunen Farbstoffs vorhanden.

Untersuchung des sogenannten Harzes: Wenn man feingepulvertes Gummi-Gutt mit absolutem Aether übergiesst, und ihn damit einige Zeit in Berührung lässt, so nimmt derselbe eine dunkelgelbe Farbe an, und nach dem Verdunsten bleibt ein hyacinthrothes durchscheinendes Harz zurück, welches etwas Aether sehr fest hält und klebrig bleibt; erst bei erhöhter Temperatur wird es hart und brüchig.

Es ist in Aether äusserst leicht, etwas schwieriger in Alkohol löslich; völlig unlöslich in W., geruch- und geschmacklos. Gerieben stellt es ein schönes gelbes Pulver dar. In Aetzammoniak löst es sich beim Erwärmen zu einer tief hyacinthrothen Flüssigkeit auf, aus der es durch eine concentrirte Lösung von kohlensaurem Kali oder kohlensaurem Ammoniak gefällt wird. In concentrirter Aetzkalilauge löst es sich selbst bei fortgesetztem Erwärmen nicht, aber mit Leichtigkeit, wenn man mit dem acht- bis zehnfachen an Wasser verdünnt; die verdünnte Lösung in Aetzkali und kohlensaurem Kali wird durch Zusatz einer concentrirten Lösung von Aetzkali und kohlens. Kali gefällt und der Niederschlag, der je nach dem Grade der Concentration wie der Flüssigkeit flockenartig oder gallertartig ist, löst sich in W. auf. Aus dieser wässrigen Lösung wird das Harz durch Salzsäure in gelben Flocken wieder abgeschieden. — Die Lösung des Harzes in Ammoniak wird durch salpetersaures Silberoxyd bräunlichgelb, durch neutrales essigsaures Bleioxyd gelblich-roth, durch bas. essigsaures Bleioxyd dunkel-orangefarben, durch Barytsalze ziegelroth, durch Eisenoxydulsalze braun, durch Zinnoxydulsalze schön gelb, durch schwefelsaures Kupferoxyd grün gefällt; der durch Fällen mit Silbersalz erhaltene Präcipitat ist in überschüssig zugesetztem Ammoniak leicht löslich. Von concentrirter Schwefelsäure wird es zu einer rothen Flüssigkeit, so wie von Salpeters. theilweise gelöst; aus ersterer durch Verdünnung wieder in modificirter Form gefällt. Das Harz reiht sich also offenbar den fetten Säuren an.

Es wurde nun eine Auflösung der Säure in verdünnter Kalilauge, nachdem dieselbe durch Abdampfen so viel als möglich concentrirt worden war, mit einer stark concentrirten Kalilauge versetzt, wobei sich sogleich eine gallertartige, weiche, pflasterähnliche Verbindung abschied, welche, nachdem durch öfteres schnelles Abwaschen mit W., der grösste Theil des überschüssigen Aetzkalis entfernt war, und sich nun aufzulösen anfing, allein noch immer eine so grosse Menge freien Aetzkalis enthielt, die Flüssigkeit stark alkalisch reagirte u. schmeckte. Man setzte daher unter geringer Erwärmung so lange kohlensaures Ammoniak zu, bis nur noch eine schwache Entwicklung von Ammoniak wahrgenommen, und umgekehrt, auf Zusatz von Kali ebenfalls kein Ammoniak mehr entwickelt wurde. Hierauf behandelte man die bei 100° C. getrocknete Verbindung mit absolutem Alkohol, wobei alles kohlensaure Kali als unlöslich zurückblieb, während sich die Kaliverbindung mit Leichtigkeit löste; nachdem der Alkohol abdestil-

Digitized by Google

lirt, und der Rückstand zur Trockne eingedampft worden war, blieb eine weiche, leicht zu malaxirende, nicht klebrige Masse zurück, welche in Bezug auf ihre äusseren Eigenschaften die grösste Aehnlichkeit mit frisch bereitetem Jalappenharz hatte. — Besser noch erhält man das Kalisalz folgendermaassen: Die gepulverte fette Säure wird mit einer ziemlich verdünnten Lösung von kohlensaurem Kali übergossen, und so lange erwärmt, bis sich alles gelöst und die dunkelrothe Lösung völlig klar und durchsichtig geworden ist; die Auflösung erfolgt leichter in sehr verdünnter Lösung des kohlensauren Kalis als in einigermaassen concentrirter. — Die filtrirte Lösung wird durch Abdampfen concentrirt, wobei sich die gebildete Kaliverbindung zuerst in kleinen braunen Flocken am Rande des Gefässes abscheidet; nachdem die ganze Flüssigkeit möglichst concentrirt worden ist, findet man nach dem Erkalten alle einzelnen Theilchen zu einer gallertartigen zusammenhängenden Masse vereinigt, die sich kneten lässt, nach völligem Erkalten aber brüchig und fest wird; das Zusammentreten der einzelnen Theilchen zu einer zusammenhängenden Masse wird durch Zusatz einer concentrirten Lösung von kohlensaurem Kali befördert. — Diese Kaliverbindung wird, um alles überschüssige kohlensaure Kali daraus zu entfernen, wie oben mit absolutem Alkohol digerirt u. s. w. Das Kalisalz ist in W. leicht löslich und völlig neutral.

Wird eine concentrirte Lösung der Kaliverbindung mit einer gesättigten Kochsalzlösung vermischt, so wird daraus wieder eine gallertartige Verbindung, die entsprechende Natronverbindung als zusammenhängende Masse abgeschieden; wendet man hingegen eine schwächere Kochsalzlösung an, so scheidet sich dieselbe nicht als zusammenhängende Masse, sondern in der Form gallertartiger Flocken aus, die aber, bei einer gewissen Concentration der Flüssigkeit, durch Abdampfen, wenn sich Kochsalz abzuscheiden anfängt, sich zu einer zusammenhängenden Masse vereinigen; ganz wie bei den Seifen.

Wendet man beim Fällen der Kaliverbindung ein nicht von allem Kalkgehalte durch Waschen oder Umkrystallisation befreites Kochsalz an, so eignet sich die fette S. zuerst allen Kalkgehalt des Kochsalzes an; es entsteht die fettsaure Kalkverbindung, die um so mehr beträgt, je mehr Kalksalz in dem Kochsalze enthalten, und je grösser die Quantität der Kochsalzlösung und die Concentration derselben ist, die man zur Fällung anwendet; erst nachdem aller Kalkgehalt auf diese Weise als fettsaurer Kalk gefällt ist, vereinigt sich eine andere Portion Fettsäure, die nicht an Kalk gebunden worden ist, mit dem Natron des Kochsalzes, um die Natronverbindung zu bilden, die aber nicht, wie bei der Anwendung eines kalkfreien Kochsalzes, sich als zusammenhängende gallertartige Masse abscheidet, sondern in Gestalt gallertartiger Flocken, vermischt mit der ebenfalls flockenartig gefällten Kalkverbindung niederfällt; ist die entsprechende Kalkverbindung nur in geringer Menge vorhanden, so kann durch Erwärmen bis zum Sieden der Mischung die Natronverbindung dennoch als zusammen-

Digitized by Google

hängende gallertartige Masse erhalten werden; bei der Anwendung eines sehr kalkhaltigen Kochsalzes wird die Kaliverbindung fast gänzlich in die Kalkverbindung umgesetzt, und man erhält einen gelblichrothen flockigen Niederschlag, von dem durch Kochen mit Wasser fast gar nichts gelöst wird. — Am reinsten erhält man jedoch die Natronverbindung, wenn man die Darstellungsweise der Kaliverbindung befolgt, und anstatt des kohlensauren Kalis kohlensaures Natron anwendet. — Die reine Natronverbindung ist in ihrem äusseren Ansehen von der Kaliverbindung nicht unterscheidbar, sie scheint jedoch einen etwas mehr messingähnlichen metallischen Glanz zu besitzen, als die Kaliverbindung und löst sich in W. mit fast eben so grosser Leichtigkeit auf; sie färbt die äussere Löthrohrflamme stark gelb.

Beim Verbrennen der durch Ausziehen mit Aether gewonnenen Fettsäure auf einem Platinbleche hinterlässt dieselbe einen kaum wägbaren Ueberzug einer weissen Asche, welche nur Kalk enthält; die durch Fällen der Kaliverbindung mittels Salzs. erhaltene Fettsäure hinterlässt beim Verbrennen einen um ein weniges bedeutenderen Rückstand, als die durch blosses Ausziehen des Gummi-Gutts durch Aether gewonnene, was offenbar von einem durch Waschen nicht zu entfernenden Kaligehalt herrührt. Die aus der Lösung in Ammoniak durch überschüssige Salzsäure gefällte Fettsäure hinterlässt beim Verbrennen auf Platinblech keinen Rückstand mehr.

Schmilzt man die aus der ammoniakalischen Lösung gefällte Fettsäure bei 100°, so giebt sie beim Erwärmen in einer etwas höheren Temperatur noch eine bedeutende Menge Wasser, wird dünnflüssiger, und nach dem Erkalten durchscheinend und brüchig, ganz wie die oben beschriebene, durch Ausziehen des Gummi-Gutts mit Aether gewonnene, besitzt.

Die freie Säure enthält:			Säure des Silbersalzes.	
Kohlenstoff	71,87	72,22	60 = 4551,14	73,5
Wasserstoff	7,06	7,41	70 = 436,78	7,0
Sauerstoff	21,07	20,37	12 = 1200,00	20,5
	100,00	100,00	6187,92	100,0

Das Silbersalz wurde durch Fällen der Ammoniakverbindung mittels salpetersauren Silberoxyds erhalten. Kalt gefällt erscheint es als ein schmutzig gelber, etwas schleimiger Niederschlag, der als solcher nur schwierig ausgewaschen werden kann und nicht völlig unlöslich in W. ist. Der so erhaltene Silberniederschlag lässt sich kochen, wobei er seine gallertartige Beschaffenheit verliert und flockig wird, ohne sich im geringsten zu zersetzen; er kann alsdann leichter ausgewaschen werden; getrocknet stellt er ein leicht zerreibliches leichtes Pulver von schwach bräunlich gelber Farbe dar; das zur Analyse verwendete Silbersalz war durch Fällen der kochenden, wenig Ammoniak im Ueberschusse enthaltenden Ammoniakverbindung mittels salpetersauren Silberoxyds dargestellt worden. Es enthielt 18,725 p.c. Silberoxyd, Atomgew. der Säure = 6298,5.

Digitized by Google

Die Bleiverbindung wurde dargestellt durch Fällen der in geringer Menge Ammoniak im Ueberschusse enthaltenden Ammoniakverbindung mit neutralem essigsaurem Bleioxyd. Die ohne Anwendung von Wärme gefällte Verbindung bildet einen röthlichen Niederschlag, der wie die Silberverbindung eine gallertartige Beschaffenheit besitzt und deswegen das Auswaschen mit W. erschwert, aber völlig unlöslich ist. Beim Kochen mit Wasser verliert er seine breiartige Beschaffenheit, wird flockig, ohne sich zu zersetzen; in diesem Zustande ist er leichter auszuwaschen. Getrocknet und zerrieben, stellt er ein leichtes, ziegelrothes, etwas ins gelbliche fallendes Pulver dar.

Die bei 100° C. getrocknete zu den folgenden Atomgewichtsbestimmungen verwendete Bleiverbindung wurde durch Fällen der kochenden fettsauren Ammoniakverbindung mit neutralem essigsaurem Bleioxyd erhalten. Sie enthielt 34,53—34,43 PbO; Atomgewicht der Säure 2643—2654.

Die Barytverbindung wurde ganz auf dieselbe Weise, wie das Blei und Silbersalz erhalten, durch Fällen des fettsauren Ammoniaks mittels Chlorbarium. Kalt gefällt bildet sie einen voluminösen, schleimigen, dunkelziegelrothen Niederschlag, der nur schwierig ausgewaschen werden kann, und nicht unbedeutend löslich in Wasser ist. Versucht man die Ammoniakverbindung durch Chlorbarium kochend zu fällen, so erhält man verhältnissmässig eine nur sehr geringe Menge eines Niederschlages, indem der grösste Theil der Verbindung in kochendem W. gelöst bleibt, und sich nach dem Erkalten, je nach der Concentration der Flüssigkeit, nur wenig oder gar nichts daraus abscheidet; es nimmt dabei der Niederschlag, der vorher eine röthliche Farbe besass, eine tiefgelbe Farbe, und eine so feinkörnige Beschaffenheit an, dass er fast gänzlich die Poren des Filters verstopft und das Auswaschen dadurch unmöglich macht. Der auf kaltem Wege gefällte und getrocknete N. ist etwas weniger röthlich gefärbt, als die Bleiverbindung und löst sich in absolutem Alkohol beim Erwärmen fast eben so leicht als in W. auf. Setzt man zu dieser Lösung einige Tropfen concentrirter Schwefels., so entsteht nach einiger Zeit, oder beim Erwärmen sogleich ein geringer leichtflockiger N., der sich im Glühen verkohlt, und in Chlorwasserstoffsäure gelöst, durch Schwefelsäure seinen Gehalt an Baryt zu erkennen giebt; und da die Lösung des geglühten Rückstandes in Chlorwasserstoffsäure vollständig geschieht, nur aus fettsaurem Baryt besteht. Beim Verdünnen des Gemisches der alkoholischen Lösung und Schwefels. mit W., fällt fettsaurer und schwefelsaurer Baryt nieder, und die abfiltrirte Flüssigkeit ist farblos und ohne allen Gehalt an Baryt.

Zur Atomgewichtsbestimmung wurde die kalt gefällte, durch Zersetzung der Ammoniakseife mittels Chlorbarium erhaltene, bei 100° C. getrocknete Verbindung verwendet. Sie enthielt 10,3 p. c. Baryt; Atomgew. der Säure = 8320.

Bei der Verbrennung der Salze mit Kupferoxyd wurden für die organische Substanz folgende Resultate erhalten:

Digitized by Google

Silbersalz.

C	72,11	72,67	71,61
H	7,14	6,96	7,09
N	20,37	20,37	21,30
	100,00	100,00	100,00

Bleisalz.

C	71,14	72,12	70,72
H	6,82	7,16	7,18
O	22,04	20,72	22,10
	100,00	100,00	100,00

Barytsalz.

C	72,66	73,04
H	7,34	7,11
O	20,00	19,85
	100,00	100,00

Bei der Vergleichung des Wasserstoffs in sämmtlichen vorliegenden Analysen findet durchschnittlich eine constante Grösse Statt, woraus hervorgeht, dass in der Bleiverbindung, die auf 1 Aequivalent Säure (der Silberverbindung) $2^1/_2$ Aequivalente Bleioxyd, und in der Barytverbindung, die auf 2 Aequivalente Säure $1^1/_2$ Aeq. Baryt enthält, in ersterer, die fehlenden zur Sättigung nöthigen $1^1/_2$ Aequiv. Säure und in letzterer das fehlende halbe Aequivalent Baryt nicht ersetzt ist durch die entsprechende Menge Aequivalente an Wasser.

Die Constitution der analysirten Verbindungen wäre hiernach folgende:

Silbersalz	$C_{60}\ H_{70}\ O_{12} + AgO.$
Bleisalz	$2\ C_{60}\ H_{70}\ O_{12} + 5\ PbO.$
Barytsalz	$4\ C_{60}\ H_{70}\ O_{12} + 3\ BaO.$

Johnston fand für das Gummigutharz im unverbundenen Zustande, in 100 Th.:

Kohlenstoff	71,70
Wasserstoff	7,03
Sauerstoff	21,27

woraus er die Formeln $C_{40}\ H_{46}\ O_9$ und $C_{48}\ H_{58}\ O_{10}$ berechnet. Obige Salze führen nach keiner dieser Formeln zu einem wahrscheinlichen Resultate.

Untersuchung des rothbraunen Farbstoffs. Nachdem so oft mit Aether ausgezogen worden war, dass derselbe noch kaum gelblich gefärbt und beim Abdampfen nur Spuren des Aufgelösten hinterliess, wurde der Rückstand mit absolutem Alkohol behandelt. Dieser Rückstand stellt nach dem völligen Erschöpfen mit wasserfreiem Aether eine dem Kleber ähnliche Masse dar; Alkohol zieht bei gewöhnlicher Temperatur nur wenig aus und ist bei längerem Stehen

Digitized by Google

nur schwach gefärbt; bis zu seinem Siedpunkte erhitzt, oder längere Zeit bei Digestionswärme damit in Berührung gelassen, färbt er sich dunkler gelb; der beim Abdestilliren desselben hinterbliebene Rückstand stellt bei 100° C. getrocknet, ein klebriges, feuchtes, rothbraunes Extract dar, das sich mit Leichtigkeit in W. löst. Die mit W. verdünnte alkoholische, oder auch rein wässrige Lösung giebt mit essigsaurem und basisch essigsaurem Bleioxyd keine Niederschläge; beim Versetzen dieser mit essigsaurem Bleioxyd vermischten Flüssigkeit mit Ammoniak entsteht eine Trübung und nach einiger Zeit ein Niederschlag: die Lösung in absolutem Alkohol wird durch W. nicht gefällt; es unterscheidet sich dieser von dem in dem Gummi-Gutte enthaltenen Gummi durch seine Löslichkeit in Alkohol, von der durch Aether ansziehbaren fetten Säure, durch seine Löslichkeit in Wasser; er ist verhältnissmässig nur in geringer Menge in dem Gummi-Gutt enthalten.

Untersuchung des Gummi. Der durch öfteres Ausziehen mit Alkohol erschöpfte Rückstand wurde mit W. bis zum Sieden erhitzt, wobei er nur wenige sand- und holzartige, bei der Einsammlung des Gummi-Guttes eingemischte Theile hinterliess. Diese Lösung konnte, ihrer schleimigen Beschaffenheit wegen, nur schwierig filtrirt werden; sie wurde daher mit vielem Wasses verdünnt, um die darin suspendirten Theilchen absetzen zu lassen, worauf sie ganz klar durch einen Heber abgenommen und durch Eindampfen bis zu 8—10 Unzen concentrirt wurde. — Ein Theil dieser braungefärbten Flüssigkeit wird, mit dem zweifachen Volumen an Alkohol vermischt, gefällt. — Mit einer Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd vermischt, aus dem durch einige Tropfen Aetzkali das Kupferoxyd gefällt worden war, änderte sich die blaue Farbe des Kupferoxydhydrats beim Kochen nur in eine grünliche um, ohne zu Kupferoxydul oder metallischem Kupfer reducirt zu werden. Durch essigsaures Bleioxyd wird dieselbe gallertartig getrübt.

Um das darin gelöste Gummi zu reinigen, wurde die noch weiter eingedampfte Flüssigkeit mit absolutem Alkohol gefällt, und der schleimig, bräunlich weisse Niederschlag so oft mit Weingeist digerirt und ausgewaschen; bis letzterer nicht mehr gefärbt war; das so erhaltene Gummi stellt bei 100° C. vollkommen getrocknet, in fein zerriebenem Zustande ein weisses, schwach gelblich gefärbtes Pulver dar.

Es hat die Zusammensetzung der Stärke:

C	44,00	44,94
H	6,22	6,11
O	49,78	48,95
	100,00	100,00

Diese Zusammensetzung veranlasste zu untersuchen, ob dieses Gummi durch Behandeln mit Salpetersäure in Schleimsäure oder durch Behandeln mit verdünnter Schwefelsäure in Zucker übergeführt werden kann.

Digitized by Google

Ungefähr zwei Grammen wurden mit 2 Theilen mässig concentrirter Salpetersäure so lange in gelindem Kochen erhalten, bis alle Gasentwicklung aufgehört hatte; alles Gummi war vollkommen zu einer gelblichen schleimigen Flüssigkeit gelöst. Nach dem Verdampfen bis zur Trockne von aller überschüssigen Salpetersäure befreit, löste sich der Rückstand zwar, doch schwierig, in kochendem Wasser auf; allein nach wiederholtem Eindampfen der Flüssigkeit schied sich beim Erkalten derselben ein krystallinisches Pulver aus, welches einen schwach sauren, dem *Cremor tartari* nicht unähnlichen, Geschmack besass, und nach öfterem Uebergiessen mit Wasser völlig weiss wurde.

Eine durch längeres Kochen mit Wasser bereitete Lösung dieses schwer löslichen weissen Pulvers gab folgende Reactionen: Mit Ammoniak übersättigt entstand auf Zusatz von Chlorcalcium sogleich kein Niederschlag; nach längerem Stehen schieden sich weisse Flocken ab, die mit gefälltem oxalsaurem Kalk keine Aehnlichkeit zeigten. Beim Versetzen einer siedendheiss gesättigten Lösung des Pulvers in Wasser mit Ammoniak schieden sich nach einiger Zeit einige wenige Krystalle ab. Salpetersaurer und salzsaurer Baryt wurden in Gestalt eines weissen Pulvers, Bleioxydsalz als ein weisses, in Wasser unlösliches Pulver gefällt. Das Pulver ist also Schleimsäure.

Als man dieses Gummi wiederholt mit Salpetersäure behandelte, und die kochendheiss gesättigte Auflösung der Schleimsäure in Wasser schnell zur Trockenheit abdunstete, erhielt man eine gelbliche, braune, zähe Masse, welche die von Malaguti beschriebene Metaschleimsäure oder Brenzschleimsäure ist.

Ein anderer Theil des Gummis wurde mit durch Schwefelsäure schwach angesäuertem Wasser 10—12 Stunden lang anhaltend im Kochen erhalten, wobei eine Probe der Flüssigkeit mit ihrem doppelten Volumen an Alkohol vermischt nur noch schwach getrübt wurde; die nach dem Sättigen der Schwefelsäure mit kohlensaurem Kalke vom Gyps abfiltrirte Flüssigkeit war rothbraun gefärbt, und hatte einen kaum süsslichen Geschmack; sie wurde durch Abdampfen concentrirt, und nach dem Erkalten von dem noch abgeschiedenen Gypse durch Filtration getrennt, alsdann das Filtrat im Wasserbade zur Trockne abgedampft und der Rückstand mit Alkohol digerirt. Es färbte sich hierbei der Alkohol stark rothbraun, und es blieb nochmals eine geringe Quantität Gyps zurück. Nach dem Verdunsten des Alkohols im Wasserbade hinterliess derselbe eine syrupartige braunrothe Materie, die einen auffallend süssen Geschmack besass. Dieser so erhaltene Zucker verdünnt und mit Hefe versetzt, ging nicht in Gährung über.

Nachtrag: Durch Liebig bekam der Verf. zwei Sorten Gummi-Gutt, welche L. von Christison erhielt, um ihre procentische Zusammensetzung zu ermitteln. Die eine (No. 1) war mit der Aufschrift: „Feinstes Siamesisches Röhren-Gummi-Gutt aus Singapore von einem Muster, das niemals in den Handel kam," — versehen; sie hatte ihrem Aeussern nach ein sehr reines Aussehen, war von rein

Digitized by Google

bräunlich-gelber Farbe, stellte gerieben ein hochgelbes, dem Chromgelb nicht unähnliches Pulver dar, besass einen glänzenden Bruch, und verrieth überhaupt, dass beim Einsammeln des Saftes die grösste Sorgfalt und Reinlichkeit verwendet worden sein musste; die andere (No. 2) mit der Aufschrift versehen: „Ceylonisches Gummi-Gutt, wie es von den Eingebornen für den Ceylonischen Handel zubereitet wird; im Europäischen Handel wird diese Sorte niemals angetroffen," — war leicht, porös, von schmutzig graugelber Farbe; muscheligem und wenig glänzendem Bruche; ihr Aeusseres verrieth, dass darin viel verunreinigende Theile enthalten sein mussten, wie diess auch bei Vergleichung der nachfolgenden Analysen zu ersehen ist.

	№ 1.	№ 2.
In Aether lösliche Fett-Säure	= 79,794	78,841
In Alkohol und Wasser lösl. Farbestoff	= 0,573	4,030
Gummi	= 19,519	12,595
Satzmehl	= 0,114	4,534
	100,000	100,000

Das Satzmehl von No. 2 bestand grösstentheils aus kleinen schmutzigen Holztheilchen, Staub und Sandkörnchen. *(Annal. der Chem. und Pharm. XLV. p.* 71—94.*)*

Ueber eine neue Mutterpflanze des *Gummi Ammoniacum*.

Nach dem Zeugnisse d'Aucher Eloy's ist eine noch unbeschriebene Gattung und Art aus der Familie der *Umbelliferen*: ***Diserneston**** *gummiferum* Jaubert & Spach *(illustrationes plantar. orientalium* 5. *livr. Paris* 1842. *tab.* 40. *p.* 78. 79.) wenn nicht die einzige, doch die vorzugsweise zur Gewinnung des im Handel befindlichen *Gummi Ammoniacum* benutzte Pflanze. Sie wächst im südlichen Persien zwischen Ispahan und Chiraz an folgenden Orten: 1. zu Majar oder Meier, 2. zwischen Koumechah und Choulgissoun bei Yezdikhast und weiter. Die Gattung ist mit *Siler* u. *Agasyllis* verwandt, weicht aber von beiden durch die Unregelmässigkeit der Inflorescenz, durch den grossen schaalenförmigen, blumenblattartigen, unregelmässig gekerbt-faltigen *Discus*, durch die äusserst feinen Streifen und Nerven der Fruchthülle, und durch die ebenfalls sehr zarten, in dem *Epicarpium* verborgenen Saftstreifen *(Vittae)* davon ab. *Agasyllis* entfernt sich ausserdem durch die schlauchartige Frucht. Das Gewächs, von dem die erwähnte Tafel nur Bruchstücke und die Fruchttheile darstellt, wird beträchtlich hoch. Die

* So genannt nach den Verfassern einer Introduction à une flore analytique et descriptive des environs de Paris: Ernest Germain & Ernest Cosson!

Digitized by Google

kräuterartigen Theile sind im jüngeren Alter flockig-feinhaarig, später werden sie kahl. Die unteren Blätter sind sehr gross, doppelt zusammengesetzt, die Abtheilungen einfach oder doppelt fiederschnittig, die Abschnitte ungleich, bald zweirandig, bald 2 oder 3lappig, am Grunde herablaufend. Die sehr auffallende Inflorescenz besteht aus zahlreichen knäuelförmigen Doldchen, bald sitzend, bald gestielt, welche in einer grossen blattlosen Rispe stehen. Die Blumenblätter scheinen weiss zu sein. Die Frucht (*Cremocarpium*) ist oval oder eirund im Umrisse, vom Rücken aus linsenartig zusammengedrückt, schmal geflügelt. Die Theilfrüchte (*Mericarpia*) sind auf dem Rücken 6—9rippig, mit 5 zarten fadenförmigen Hauptrippen.

Die in Aucher Eloy's († zu Ispahan 1838) Katalog unter №. 1462 und in seinen getrockneten Pflanzen unter №. 4595 aufgeführte Pflanze konnte nach Bruchstücken nur unvollständig beschrieben werden. Die Früchte stimmen mit den im *Gummi Ammoniacum* öfters vorkommenden überein. Ueber das Einsammeln der Substanz hat der Reisende keine Nachrichten hinterlassen. Die Pflanze schwitzt die Substanz aus und diese sammelt sich in kleinen Massen, besonders in den Achseln der Doldchen. Die an den vorhandenen Exemplaren befindliche Gummimenge war aber zu unbedeutend, als dass die HH. Jaubert und Spach sie hätten der chemischen Analyse unterwerfen können. *K.*

Kleinere Mittheilungen.

Das sogenannte Aventuringlas, dass sonst zu Murano verfertigt wurde, enthält bekanntlich viele glänzende Flimmern, welche Gahn schon lange als Krystalle erkannt hatte. Woehler liess durch Schnedermann mehrere Proben Aventuringlas (nicht mit der schimmernden natürlichen Varietät des Bergkrystalls, welche gleichen Namen trägt, zu verwechseln) analysiren, und zwar wurde das Aufschliessen theils mit kohlensaurem Natron, theils mit kohlens. Baryt unternommen. Man fand im Mittel 65,2 p. c. Kieselerde mit Zinnoxydspuren, 1,5 Phosphorsäure, 3,0 Kupferoxyd, 6,5 Eisenoxyd, 8,0 Kalk, 4,5 Magnesia, 8,2 Natron, 2,1 Kali, Spuren von Schwefels. und Thonerde. Es ist also ein gewöhnliches Glas, schimmernd durch kleine Kryställchen metallischen Kupfers, das sich durch Zusatz einer reducirenden Substanz in dem schmelzenden kupferoxydhaltigen Glase reducirt hat. Feines, auf nassem Wege durch schweflige Säure reducirtes Kupferpulver bildet unter dem Mikroskop ähnliche feine octaëdrische Flimmerchen; zuweilen kommen dergleichen auch in Kupfergarschlacken vor. (*Annal. der Chem. u. Pharm. XLV. p.* 135—136.)

Darstellung reinen Silberoxyds und metallischen Silbers nach Gregory. Die Methode gründet sich auf die Zersetzbarkeit des Chlorsilbers durch heisse Kalilauge. Hat man also eine kupferhaltige Silberlösung, so fälle man sie durch Kochsalz, wasche den Niederschlag mit heissem W. wohl aus, übergiesse ihn in einer Schale etwa 1″ hoch mit Aetzkalilauge von 1,25—1,3 spec. Gew., zerdrücke ihn fein mit einem Platinspatel und koche

Digitized by Google

10 Minuten lang oder bis der Niederschlag schwer und schwärzlich geworden ist. Sollten noch weisse Partien zurück sein, so kann man die Masse in einem Mörser zerreiben und nochmals mit Kalilauge kochen. — Das so erhaltene Silberoxyd ist von dem aus salpetersaurem Silber durch Kali gefällten sehr verschieden. Es ist ein schweres, schwarzes, höchstens etwas bläuliches, wahrscheinlich krystallinisches Pulver, welches sich leicht, vollständig und farblos in Salpeters. auflöst und in der Glühhitze unter Sauerstoffentwicklung in eine schwammige Masse reinen Silbers übergeht. — Zu bemerken ist jedoch, dass man das Chlorsilber frisch gefällt anwenden muss, einmal getrocknet wird es selbst bei fortgesetztem Kochen nur sehr schwierig durch Kalilauge zersetzt. (*Chemical Gazette* 1843. *No.* 9 *p.* 246.)

Thein im Paraguay-Thee. In dem sogenannten Paraguaythee (*Yerba Maté*, Blätter von *Ilex paraguayensis*) hat Stenhouse ebenfalls Thein nachgewiesen. Man soll das Infusum durch essigsaures Blei fällen, filtriren, das Filtrat abdampfen und den Rückstand im Sandbade sublimiren. Diese Methode empfiehlt Stenhouse allgemein. Aus Assam-Thee hat er so $1^1/_2$ p. c. Thein erhalten, ohne allen Aufwand von Aether oder Alkohol. Das beste Reagens auf Thein ist nach Stenhouse Ammoniak, welches, dem Thein zugesetzt und damit zur Trockne verdampft, eine dem Murexyd ganz ähnliche rosenrothe Färbung giebt. (Was wohl von Neuem für Mulder's Ansicht von der Constitution des Theins sprechen kann. D. Red.). Es ist merkwürdig, dass wir das Thein in einer ganzen Reihe tonischer und belebender Getränke der verschiedensten Gegenden — dem Kaffee, dem chinesischen Thee, dem Guarano, dem Paraguaythee — wiederfinden und dass auch das Theobromin des Cacao dem Thein so nahe steht. (*Chemical Gaz.* 1843. *No.* 9. *p.* 233.)

Naphthalin als Heilmittel ist von Dupasquier angewendet worden u. zwar besonders als *Expectorans* in ähnlichen Zuständen d. Lungenschleimhaut, als in denen man *Gummi Ammoniacum*, Benzoë u. s. w. bisher anwendete. Seine Wirkung soll eine sehr nachhaltige und mit längerem Gebrauche steigende sein. Es ist daher besonders bei den chronischen Katarrhen aller Leute an seinem Platze. Ausser seinem unangenehmen Geschmacke bietet es durchaus keine Unbequemlichkeit der Anwendung oder irgend eine schädliche Nebenwirkung dar. Die Gabe ist 50 Centigr. bis 2 Gr. und zwar entweder mit Gummi abgerieben und in *Looch album* suspendirt (wozu ein sehr sorgfältiges Zusammenreiben nöthig ist) oder in einem aus concentrirtester alkoholischer Naphthalinlösung und Zuckersyrup bereitetem Syrup (1 Th. Naphthalin auf 125 Syrup). Auch in der letzten Form ist eine sehr sorgfältige Mischung erforderlich und beim Stehen scheidet sich doch das Naphthalin z. Th. an den Wänden der Gefässe aus. (*J. de Pharm.* 1842. *Dec.*)

Darstellung von Sauerstoffgas. Nach Balmain erhält man durch gelinde Erhitzung eines Gemenges von 3 Theilen sauren chromsauren Kali und 4 Theilen Schwefels. in einer geräumigen Retorte eine leicht zu regulirende Entwicklung von reinem Sauerstoffgas. 2 Th. saures chroms. Kali geben so viel Sauerstoff als 1 Theil chlors. Kali und der Rückstand ist zu verwerthen. (*J. für pr. Ch. XXVII. p.* 318.)

Digitized by Google

Grüner Harn. Dr. Wenzel in Weissensee hat bei einem 25jährigen, an atrabilarischen Stockungen und davon abhängigen klonischen Krämpfen leidenden Mädchen während 48 Stunden einen dunkelgrünen Urin absondern sehen, welcher dicklicher und fetter als der gewöhnliche gesättigt gelbe Harn der Kranken war, in der Mitte dicke Wolken, aber kein Sediment bildete u. stehendem, mit Conferven erfülltem Wasser glich. Besondere krankhafte Erscheinungen traten während der 48 St. nicht ein. (*Med. Zeitg.* 1843. *No.* 12.)

Anzeiger.

Die Gebühren für die Zeile oder deren Raum sind 2 Ngr. — Alle angezeigten Bücher sind durch ***Leopold Voss*** in ***Leipzig*** zu beziehen.

In allen Buchhandlungen ist zu haben:

Die Chemie

allgemein fasslich dargestellt,

oder

Anfangsgründe der Chemie, in ihrem ganzen Umfange,

nebst Uebersicht

der wichtigsten chemischen Erfahrungen.

Von Dr. Professor **H. Ficinus.**

Istes und 2tes Bändchen 15 Sgr. oder 54 kr.

Anzeige für Mediciner, Pharmaceuten, Oeconomen und Thierärzte.

Um vielfachen Anfragen und Wünschen zu entsprechen, haben wir uns veranlasst gefunden, den noch vorhandenen Vorrath von:

***Roth, Dr. A. G.,* Manuale botanicum,** perigrinationibus botanicis accomodatum; siye prodromus enumerationis plant. phaenogam. in Germania sponte nascentium. 3 Tomi. 12mo. geheftet.

auf den höchst billigen Preis von 2 Rthlr. (statt bisher 4 Rthlr.) zu vermindern, um dadurch dieses zweckmässige, und bei botanischen Excursionea junger Mediciner, Pharmaceuten, Oekonomen und Thierärzte längst bewährte Hülfsbuch auch den weniger Bemittelten zugänglich zu machen.

Alle Buchhandlungen sind in den Stand gesetzt, das Werk zu dem obigen wohlfeilen Preise zu liefern.

Leipzig. März 1843.

Hahn'sche Verlagsbuchhandlung.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Hirschfeld.

Digitized by Google

Pharmaceutisches Central Blatt.

19. April 1843. № 16.

Redaction: Dr. A. Weinlig.

INHALT. LAURENT, über Azocinnamylhydrür, Imabenzyl, Benzoësäurehydrür, Suberamid und Camphoramid. — Ueber Verbindungen des Bors und Siliciums mit Stickstoff und Metallen, von BALMAIN. — Rothes und schwarzes oxalsaures Chromoxyd-Kali, von H. CROFT. — Ueber das Verhalten des Quecksilberoxyds zu Chlorcalcium, von HOCHSTETTER. — Ueber die Tension der concentrirten Schwefelsäure, von VOGEL jun. — Chemische Untersuchung des *Fucus amylaceus* (*Sphaerococcus lichenoides Ag.*), von WONNEBERG und KREYSSIG. — Darstellung des doppeltkohlensauren Natrons, nach ARTUS. — Bereitung eines kohlensauren Eisenwassers zu Bädern u. zum Trinken, nach ARTUS.

KL. MITTH. LEJEUNE's Balsam gegen Erfrierungen. — Gegen Verbrennungen bei Kindern. — *Linimentum causticum Landolphi.* — Das Quecksilberchlorid. — Ameisensäure im Terpentinöl. — Adipinsäure und Lipinsäure.

LAURENT, über Azocinnamylhydrür, Imabenzyl, Benzoësäurehydrür, Suberamid und Camphoramid.

Azocinnamylhydrür. Das angewandte Zimmtöl wurde durch Destillation von Zimmt aus Ceylon mit Salzwasser bereitet. Sogleich nach seiner Bereitung leitete man einen Strom trocknes Ammoniakgas hindurch. Es wurde sehr dick, setzte aber nichts Festes ab. Es wurde dann in einem warmen Gemenge von Alkohol und Aether aufgelöst. Beim Erkalten setzten sich schöne Nadeln von Azocinnamylhydrür ab. Dieser Körper besitzt, nachdem er durch eine zweite Krystallisation gereinigt wurde, folgende Eigenschaften.

Er ist farblos, geruchlos, in Wasser unlöslich, krystallisirt in geraden Prismen mit rechtwinkliger Basis, ist schmelzbar und erstarrt beim Erkalten zu einer wie Gummi durchscheinenden Masse, ohne Spuren von Krystallisation. Beim Destilliren zersetzt er sich, indem er ein Oel und eine feste Substanz giebt. Er wird durch siedende Chlorwasserstoffsäure nicht zersetzt. In Alkohol aufgelöstes Kali wirkt nicht ein. Durch siedende Salpetersäure wird er zersetzt, indem er eine in siedendem Wasser schmelzbare Substanz giebt.

Er besteht aus:

Digitized by Google

C	85,4	18 =	1350	86,1
H	6,5	16 =	100	6,4
N	7,6	4/3 =	117	7,5
	100,0		1567	100,0

Diese Formel stellt Cinnamylhydrür plus Ammoniak und minus Wasser dar: $C_{18} H_{16} O_2 + H_4 N^4/_3 = C_{18} H_{16} N^4/_3 + H_4 O_2$.

Die Zusammensetzung dieses Körpers ist daher der des Azobenzoylhydrürs (Hydrobenzamids) analog.

Rechtwinkliges Benzoësäurehydrür nennt L. die Verbindung, welche Robiquet und Boutron-Charlard entdeckten, indem sie feuchtes Chlor in Bittermandelöl leiteten. Er bereitete sie später durch Behandlung dieses Oeles mit rauchender Schwefelsäure, erhielt sie aber bald in einer Form (rechtwinklig), bald in einer andern (schief). Auch durch Behandlung des Oeles mit Chlorschwefel erhält man es. Das Gemenge erhitzt sich sehr und entwickelt Chlorwasserstoffsäure. Nach 24stündiger Ruhe wurde das einige Nadeln enthaltende ölige Product durch ein etwas verdünntes Gemenge von Aether und Ammoniak behandelt. Es bildeten sich drei Schichten. Die untere war eine dicke Substanz, welche hauptsächlich aus Schwefel bestand, die mittlere war eine wässrige Auflösung von Salmiak, und die untere ätherhaltige enthielt ein Gemenge von Oel und rechtwinkligem Benzoësäurehydrür in Auflösung.

Benzimid. Zinin hat gezeigt, dass, wenn man Bittermandelöl der Reaction der Blausäure und des Kalis unterwirft, man eine krystallinische Substanz erhält, die hinsichtlich einiger Eigenschaften dem Benzimid nahe kommt. Letzteres nimmt eine sehr schöne blaue Farbe an, wenn man es mit rauchender Schwefelsäure zusammenbringt, dagegen beim Zusammenbringen mit gewöhnlicher Schwefelsäure eine schöne smaragdgrüne. Die Verbindung von Zinin wird durch gewöhnliche Schwefelsäure auch grün gefärbt. Diese beiden Körper, die nicht sehr löslich in Alkohol und in Aether sind, und in Nadeln krystallisiren, können jedoch nicht einer und derselbe Körper sein, wie angenommen wurde. Wirklich wandelt sich das Benzimid unter dem Einflusse der Säuren und der Basen in Ammoniak und in Benzoësäure um, während die Verbindung von Zinin unter denselben Umständen keine Veränderung erleidet. L. erwähnte früher, dass er Benzimid, gemengt mit vielem Benzoïn, in einer festen harzigen Substanz entdeckt habe, welche sich bei Bereitung von Bittermandelöl einmal bildete. Später zeigte er an, dass diese Substanz immer in den Rückständen von der Destillation des mit Kali behandelten oder nicht behandelten Oeles vorkomme. Er hat sich überzeugt, dass in diesem letztern Falle sich nicht Benzimid, sondern wahrscheinlich die Verbindung von Zinin bildet. Sie hat alle Eigenschaften desselben, ausser dass sie in warmer Chlorwasserstoffsäure löslich ist und dass beim Erkalten nichts niederfällt.

Zinin begnügte sich, die Formel seiner Verbindung durch $C_{36} H_{36} O_4 N_4$ auszudrücken. L. glaubt, dass man diesen Körper als

Digitized by Google

Bittermandelöl betrachten kann, welches den dritten Theil seines Sauerstoffes gegen sein Aeq. Cyan ausgetauscht hat, ohne seine Constitution zu verändern. Die Formel ist der des Sulfazobenzoylhydrürs ganz analog, und man könnte die Verbindung von ZININ Oxycyanobenzoylhydrür nennen.

Imabenzyl. ZININ erhielt, als er Ammoniak in eine weingeistige und siedende Auflösung von Benzyl goss, drei verschiedene Producte, Benzoeäther, eine Verbindung, deren Formel C_{42} H_{30} O_2 N_2 ist, und eine andere, welche nicht analysirt wurde. Seit langer Zeit hatte L. diese Reaction untersucht und bei verschiedenen Versuchen verschiedene Producte erhalten, entweder weil die Flüssigkeiten eine verschiedene Concentration hatten, oder weil die Dauer des Zusammenseins verschieden war. Aber diese Producte waren immer Gemenge. Bei einer Operation erhielt er eine Verbindung, die ziemlich rein zu sein schien. Sie krystallisirte in Nadeln und wurde durch Kali zersetzt. Sie ist daher verschieden von der von ZININ. Sie besteht aus:

C	80,0	14	=	1050,0	80,4
H	5,3	11	=	68,7	5,3
O	7,4	1	=	100,0	7,6
N	7,3	1	=	87,5	6,7
	100,0			1306,2	100,0

Folgende Gleichung giebt von ihrer Bildung Rechenschaft: C_{14} H_{10} O_2 + H_3N = C_{14} H_{11} ON + H_2O. Man kann diesen Körper als Benzyl betrachten, worin 1 Aeq. Sauerstoff durch 1 Aequiv. Imid ersetzt wird.

ROCHLEDER sagt, dass er niemals eine Spur von den Körpern habe erhalten können, welche sich nach L's Angabe bilden, wenn man Ammoniak mit Bittermandelöl mengt. Bei seinen Untersuchungen hat sich immer nur Azobenzoylhydrür gebildet. L. ist es nur einmal gelungen, eine sehr geringe Menge dieses Hydrürs zu bilden, als er sich des rothen Oeles bediente, und bei 12 oder 15 Versuchen hat er beständig Gemenge von Benzhydramid, Azobenzoyl, Benzoylazotid u. s. w. erhalten.

Suberamid. Suberinsaures Methyloxyd, mit Ammoniakflüssigkeit zusammengebracht, verwandelte sich nach mehreren Tagen in eine weisse krystallinische Substanz. Mit Ammoniakflüssigkeit und dem suberinsauren Aethyloxyde bildete sich nichts. Wurde aber ein Strom von Ammoniakgas in eine Auflösung dieses Aethers in absolutem Alkohol geleitet, so bildete sich eine geringe Menge eines dem vorigen ähnlichen krystallinischen Absatzes. Um diesen neuen Körper zu reinigen, wäscht man ihn mit ein wenig Alkohol, nachher löst man ihn in der Wärme in dieser Flüssigkeit auf und lässt ihn krystallisiren. L. hat diese Verbindung nicht analysirt, welche wahrscheinlich ein Amid oder ein Imid der Suberinsäure ist.

Camphoramid. Wenn man einen Strom von trocknem Ammoniakgas in eine Auflösung der wasserfreien Camphersäure in absolu-

Digitized by Google

tem Alkohol leitet, so erhitzt sich die Flüssigkeit ziemlich stark, und beim Abdampfen erhält man eine syrupartige Substanz, die in Wasser unlöslich ist. Chlorwasserstoffsäure zersetzt diese Substanz in der Kälte nicht, während Kali Ammoniak daraus entwickelt und campher-saures Kali sich bildet. Es ist daher wahrscheinlich auch ein Camphoramid oder Camphorimid. *(J. für pr. Chem. XXVII. pag. 309—314.)*

Ueber Verbindungen des Bors und Siliciums mit Stickstoff und Metallen, von Balmain.

Kieselsäure und Borsäure erleiden keine Veränderung, wenn man sie in Ammoniakgas durch die Knallgasflamme bis nahe zu dem Schmelzpunkte des Platins erhitzt, aber wenn sie bis zu derselben Temperatur mit Cyankalium statt Ammoniak erhitzt werden, erfolgt eine augenscheinliche Wirkung. Es wurden daher Borsäure und Cyankalium im Verhältnisse von 2 At. des erstern zu 3 von letzterem in einen bedeckten Porcellantiegel gebracht, welcher in einen grössern hessischen Tiegel eingesetzt wurde, und, nachdem der Raum zwischen ihnen mit kleinen Stücken von Holzkohlen ausgefüllt worden war, in einem Windofen bis zum Weissglühen erhitzt. Das Resultat war eine weisse poröse Substanz, welche nicht nur am Boden lag, sondern auch die Wände und den Deckel des Tiegels überzog, wohin sie aufgestiegen war. Die oben gegebenen relativen Mengen wurden deswegen angewandt, damit der Kohlenstoff des Cyans genau in dem Verhältnisse da wäre, um den ganzen Sauerstoff der Borsäure aufzunehmen und blos Kohlenoxydgas zu bilden. Wenn durch Zufall ein Ueberschuss von Borsäure oder Cyankalium angewandt worden war, so schienen sie als eine Verunreinigung in der weissen Masse zurückzubleiben. Folgende ist die beste Art, die weisse Masse zu bereiten. Man nimmt 7 Theile feingepulverte wasserfreie Borsäure und 20 Th. Cyankalium, von Wasser und so weit als möglich auch von Cyaneisenkalium frei, und nachdem man einen hessischen Tiegel mit einer Masse von gepulverter Holzkohle und Gummi belegt und bis zur Verflüchtigung alles Wassers erhitzt hat, bringt man die Mischung in den Tiegel, bedeckt ihn durch einen umgekehrten kleinern Tiegel, welchen man lutirt, und giebt ihm eine Stunde lang Weissglühhitze. Es ist rathsam, einen Tiegel als Deckel zu brauchen, damit hinreichend Raum ist für das Aufsteigen. Das Luftloch mus in den Boden dieses Tiegels und nicht durch das Lutum an der Seite gebohrt werden; ferner, um den Zutritt des Sauerstoffes zu den Materialien zu vermeiden, ist es gut, den obern Tiegel, ähnlich dem untern, auszufüttern. Das Product aus beiden Tiegeln wird, wenn es gewaschen und getrocknet ist, die weisse Masse im Zustande der Reinheit sein. Es ist ein leichter poröser Körper, der schnell zu Pulver zerfällt und, zusammengedrückt, jenes eigenthümliche Ansehen darbietet, welches bei einigen niedergeschla-

Digitized by Google

genen Cyanverbindungen, in einem schwachen Grade beim Chlorsilber und einigen Jodmetallen etc. bemerkbar ist; es ist unschmelzbar, in kaltem und warmem Wasser, in Auflösungen von Kali, Salzsäure, concentrirter und verdünnter Schwefelsäure, Salpetersäure und Chlorwasser unlöslich; es wird weder an der Luft verändert, noch reagirt es alkalisch. Mit Kali- oder Natronhydrat erhitzt, entwickelt die Verbindung Ammoniak in Menge; in der desoxydirenden Flamme des Löthrohres wird sie nicht verändert, theilt auch der Flamme keine Farbe mit, aber der oxydirenden Flamme ertheilt sie eine stark grüne Färbung, schmilzt allmälig und giebt eine vollkommene Perle, welche, sowohl heiss als kalt, durchsichtig ist und, mit einem Tropfen Wasser befeuchtet, Curcumapapier bräunt und rothes Lakmuspapier bläut. Wenn die äussere Flamme auf eine grosse Fläche der gepulverten Substanz wirkt, so auch, wenn ein Glasstab damit bestreut ist und in den äussersten Punkt der Flamme gehalten wird, entsteht ein schöner grüner Schein, welcher ohne Zweifel einer stufenweissen Bildung von Borsäure auf der Oberfläche angehört, und bringt man sie jetzt in die innere Flamme, so wird das Mittelste weissglühend, während die äusseren Theile, wo sie mit dem Sauerstoffe der Luft zusammenkommen, noch die schöne grüne Färbung geben. Wird die Verbindung auf geschmolzenes chlorsaures Kali oder auf Salpeter gebracht, so verbrennt sie mit einem schwach grünen Lichte. Sie wird weder durch gelindes Erhitzen mit Kalium oder Natrium, noch vor dem Löthrohre auf Holzkohle mit Blei, Zink etc. verändert. Chlor wirkt bei schwacher Rothglühhitze nicht darauf, und Jod, Schwefel und ätzendes Quecksilbersublimat kann, ohne sie zu zersetzen, davon absublimirt werden. Durch Wasserstoff wird sie bei Rothglühhitze nicht zersetzt, wohl aber wird sie zersetzt unter dieser Temperatur, mit Ausscheidung von Ammoniak, durch Wasserdampf und alle Substanzen, welche Wasser geben, als Kali- und Kalkhydrat, gemeiner Thon, wasserhaltige Phosphorsäure und rhombisches phosphorsaures Natron. Sie ist durch Salzsäure bei schwacher Rothglühhitze nicht zersetzbar, eben so wird sie nicht von Fluorwasserstoffsäure verändert.

Nach einigen dieser Thatsachen scheint es, dass die Verbindung Bor, Stickstoff und Kalium enthält. Mit den Erscheinungen würde $K_3 N_6 B_2$ oder $K_2 N_6 B_2$ am besten übereinstimmen. Bei der Zersetzung durch Kali- oder Kalkhydrat wird eine neue Verbindung gebildet, die möglicher Weise die ursprüngliche Verbindung, mit Sauerstoff vereinigt, enthalten kann, einigermaassen dem cyansauren Kali analog. In diesem Falle kann der durch den Wasserstoff, welcher Ammoniak gebildet hat, frei gewordene Sauerstoff in die Formel aufgenommen werden. Die neue Verbindung wird gebildet, wenn das „Borstickstoffkalium“ mit Kali geschmolzen und ein Ueberschuss von Säure zur Lösung des Erhaltenen gesetzt wird; zuerst erscheint sie als eine milchige Trübung in der Flüssigkeit, aber durch fortgesetztes Sieden sammelt sich ein bedeutender Niederschlag, welcher, getrocknet, ein merkwürdig zusammenhängender fasriger Körper ist.

Digitized by Google

Farbe in der oxydirenden verschwand und nicht wieder erhalten werden konnte. Nachdem sie mit salpetersaurem Ammoniak erhitzt und gut ausgewaschen worden war, gab sie mit Kalkhydrat und kohlens. Kali mehr Ammoniak als vorher. Hieraus sieht man, dass eine Verbindung von Silicium und Stickstoff mit Kalium, der Borverbindung analog, gebildet worden war und dass sie fast eben so beständig wie jene ist. *(Phil. Magaz.* 1842. *Octbr. durch Journ. f. prakt. Chem. XXVII. p.* 422—430.*)*

Rothes und schwarzes oxalsaures Chromoxyd-Kali, von H. Croft.

Die Versuche, das von Turner entdeckte schwarze oxalsaure Chromoxyd-Kali darzustellen, wollten dem Verf. niemals vollständig glücken, aber er erhielt anstatt desselben, wenn er eine sehr concentrirte heisse Lösung des chromsauren Salzes angewandt hatte, einen rothen körnigen Niederschlag, welcher sich als ein neues Salz ergab und den Gegenstand vorliegender Notiz bildet. Die beste Methode, es zu bereiten, ist die, eine so viel wie möglich concentrirte Lösung des chromsauren Salzes anzuwenden; in diesem Falle krystallisirt es beim Erkalten. Das ausgeschiedene Salz muss wieder in einer kleinen Menge Wasser gelöst und umkrystallisirt werden. Es ist jedoch eins der am schwersten krystallisirenden Salze. Es scheint durch freiwilliges Verdampfen nicht besser als aus sehr concentrirten Lösungen zu krystallisiren. Die besten Krystalle bilden sich meistens an der Oberfläche der Lösungen; sie sind sehr kleine dreieckige Plättchen. Das Salz ist von tiefrother Farbe, sowohl im reflectirten als im durchfallenden Lichte; die Auflösung ist grün, oder selbst schwarz (wenn sie concentrirt ist) im reflectirten und roth im durchfallenden Lichte. Die Auflösung, wenn sie bis zum Kochen erhitzt worden ist, bleibt roth, was man am besten bei Kerzenlicht sieht; dasselbe ist mit der Lösung des schwarzen Salzes der Fall, welches beweist, dass das rothe Oxyd des Chroms in diesen Salzen enthalten ist und nicht durch Kochen in die grüne Modification übergeführt wird; das rothe Oxyd muss jedoch, wie bekannt ist, erst mit der Oxalsäure zusammengebracht werden, da man das schwarze Salz niemals durch Auflösen des grünen Chromoxyds in zweifach-oxalsaurem Kali erhalten kann,

Eine Lösung von kaustischem Kali zur Auflösung des rothen Salzes gesetzt, färbt es schön grün, aber bewirkt keinen Niederschlag, bis es gekocht wird, wobei der grössere Theil des Chromoxyds ausgefällt wird. Kohlensaure Alkalien verändern die Farbe zum Theil auf dieselbe Art, aber schlagen das Oxyd nicht so schnell nieder. Ammoniak bewirkt keinen Niederschlag, so auch Chlorcalcium nicht, wegen der Bildung von Dingler's oxalsaurem Chromoxydkalk; wird

Digitized by Google

nachher Ammoniak hinzugesetzt, so entsteht eine grüne Fällung, welche Chromoxyd enthält.

Dieses Salz enthält eine grosse Quantität Krystallwasser, welches durch starke Hitze ausgetrieben werden kann; dasselbe ist mit dem schwarzen Salze der Fall (Graham). Es verliert bei 100° C. 15—16 pCt., bei 200° 19 pCt. Der letzte Antheil Wasser kann nur bei 300° entfernt werden. Nahe an diesem Punkte fängt es an, sich zu zersetzen.

Die Bestimmungen des Chromoxyds und des Kalis wurden auf folgende Art ausgeführt. Das Salz wurde bis zum Rothglühen erhitzt; hierbei muss man sorgfältig zu Werke gehen, denn das Salz besitzt die sonderbare Eigenschaft, sich mit beträchtlicher Heftigkeit (ohne Explosion) in ein grünes Pulver zu zersetzen, welches, wenn man nicht nach und nach erhitzt, aus dem Tiegel geworfen wird und so die Analyse verdirbt. Wird die Temperatur langsam erhöht, so behalten die Krystalle ihre Form, aber werden schön dunkelgrün; sobald als die Zersetzung beginnt, zerfallen sie in ein hellgrünes Pulver, welches durch stärkere Hitze braun wird. In verschlossenen Gefässen wird kohlensaures Kali gebildet; aber in einem offnen längere Zeit erhitzt, entsteht chromsaures Kali. Dieses muss durch Wasser ausgezogen, reducirt und das Chromoxyd durch Ammoniak gefällt werden; es ist jedoch besser, die ammoniakalische Flüssigkeit zur Trockne abzudampfen, da das Ammoniak stets einen kleinen Theil des Oxyds auflöst. Die Ammoniak- und Kalisalze müssen aufgelöst, abgedampft, das Ammoniak verflüchtigt und das Kali entweder als Chlorkalium oder durch Platinchlorid bestimmt werden. Die Oxalsäure kann durch Kochen des Salzes mit Schwefelsäure bestimmt werden, wie Graham vorschlägt. Die Analysen ergaben:

$C_2\ O_3$	37,00	36,98	4 =	1811,50	38,098
$Cr_2\ O_3$	21,80	21,83	1 =	1003,63	21,107
KO	13,18	13,11	1 =	589,92	12,405
H_2O	26,42	28,22	12 =	1349,75	28,390
				4754,80	100,000

Das Salz ist also wohl $KO,\ C_2\ O_3 + Cr_2\ O_3,\ 3\ C_2\ O_3 + 12aq.$

Wenn man 2 Atome oxalsaures Kali zu 1 Atom des rothen Salzes zusetzt, muss man das schwarze Salz erhalten, was wirklich der Fall ist.

Zur Bildung des rothen Salzes aus zweifach-chromsaurem Kali werden 7 At. Oxalsäure erfordert. $Ko,\ 2\ CrO_3$ und $7\ C_2\ O_3 = KO,\ C_2\ O_3 + Cr_2\ O_3,\ 3\ C_2\ O_3$ u. $3\ C_2\ O_3 + 3\ O$ oder $6\ CO_2$. Durch Anwendung der zwei Substanzen in diesem Verhältnisse erhält man vollkommen reines rothes Salz. Es ist augenscheinlich, dass 7 Atome Oxalsäure, entweder frei oder an Kali gebunden, zur Darstellung des schwarzen Salzes angewandt werden müssen. Keine der Zahlen in der gegebenen Formel zur Bereitung des schwarzen Salzes stimmt mit dieser.

Digitized by Google

Eigentlich werden erfordert: 19 Gran zweifach-chromsaures Kali, 23 Gran oxalsaures Kali, 55 Gran krystallisirte Oxalsäure. Wenn man die Salze in diesen Verhältnissen anwendet, erhält man blos schwarzes Salz; es ist jedoch besser, das Ganze zur Trockne abzudampfen und wieder zu lösen. *(Phil. Magaz.* 1842. *Sept. durch Journ. f. pr. Chem. XXVII. p.* 431—435.)

Ueber das Verhalten des Quecksilberoxyds zu Chlorcalcium, von Hochstetter.

Die Eigenschaft einer Auflösung von Chlormagnesium, durch Quecksilberoxyd in Quecksilberchlorid und reine Magnesia zersetzt zu werden, giebt bekanntlich ein einfaches Mittel an die Hand, Talkerde von den Alkalien zu trennen und quantitativ zu bestimmen. Dieses Verhalten veranlasste Berzelius, auf die Wahrscheinlichkeit einer sehr einfachen Trennung der Kalk- und Talkerde vermittelst dieses Princips hinzudeuten, indem er annahm, dass sich Chlorcalcium ähnlich den alkalischen Chlorüren verhalten werde. Der Verf. suchte das Verhalten einer Chlorcalciumlösung gegen Quecksilberoxyd zu ermitteln. Eine saure Lösung wurde mit Quecksilberoxyd anhaltend gekocht. Anfangs äusserte sich keine Einwirkung beider Stoffe auf einander; sobald aber die Flüssigkeit durch Verdampfen concentrirter wurde, fing sie an, milchig trübe zu werden. Das Kochen länger fortgesetzt, sah man die Menge des Quecksilberoxyds deutlich abnehmen und in grossen Mengen weisse Flocken sich ausscheiden. Die Masse wurde bei gelinder Hitze zur Trockne gebracht und mit etwas Wasser wieder versetzt, Wenig Wasser brachte keine bemerkenswerthe Veränderung hervor, sobald aber viel Wasser zugesetzt wurde, bildete sich zugleich ein starker rothbrauner Niederschlag. Eine Zersetzung des Chlorcalciums hatte hier offenbar Statt gefunden; sie äusserte sich aber erst deutlich bei einer gewissen Concentration der Lösung, bei welcher das auszuscheidende Kalkerdehydrat unlöslich in der Flüssigkeit ist. Sobald aber dem Kalkhydrat seine Auflöslichkeit durch Zusatz von Wasser wieder gegeben war, wurde die gebildete Quecksilberchloridlösung auch zersetzt, ein Process, welcher in der Bildung des rothbraunen Niederschlages sich zeigte, der bei der Untersuchung sich zusammengesetzt fand aus:

Quecksilberoxyd	95,4
Chlor	3,0
Kalkerde	1,2
	99,6

Die Kalkerde war in dem Niederschlage als kohlensaures Salz vorhanden, durch den Einfluss der Luft während der Behandlung gebildet, gehört also nicht zu der gebildeten Quecksilberverbindung, die in der Zusammensetzung mit dem dreifach-basischen Quecksilberchlo-

Digitized by Google

rid ziemlich übereinstimmt, dessen Bildung aus der Anwendung einer sauren Chlorcalciumlösung und des deshalb sich bildenden freien Quecksilberchlorids erklärlich ist.

Eine neutrale Chlorcalciumlösung zersetzte sich unter den obigen Umständen gleichfalls und bildete beim Vermischen mit Wasser einen Niederschlag mit weniger Chlorgehalt als der obige, aber es fand sich auch wieder kohlensaurer Kalk vor.

Wenn nun gleich eine sehr verdünnte Chlorcalciumlösung keine Zersetzung durch Berührung mit Quecksilberoxyd erleidet, so scheint doch die eintretende Zersetzung unter den angegebenen Umständen die Anwendung des Quecksilberoxyds zur genauen Trennung der Kalk- und Talkerde unzuverlässig zu machen. (*J. für pr. Ch. XXVII. p.* 373—375.)

Ueber die Tension der concentrirten Schwefelsäure, von Vogel jun.

Berzelius hatte bemerkt, dass ein Gehalt der Luft an Schwefelsäure wohl von nachtheiligem Einflusse bei Bestimmung des Kohlenstoffatomgewichts durch Dumas & Stas gewesen sein könne; in der That hat sich auch Wrede überzeugt, dass conc. Schwefelsäure in trockner Luft nicht unmerklich verdunstet. Ist nun auch dadurch in der That kein Fehler in der Bestimmung des Kohlenstoffatomgewichts veranlasst worden, da Erdmann u. Marchand auch ohne Anwendung von Schwefels. zum Trocknen des Sauerstoffgases ganz dieselben Resultate erhielten, so ist doch die Sache an sich interessant genug. Vogel jun. hat darüber folgende Versuche angestellt:

Die angewendete Schwefelsäure war chemisch reine rectificirte englische Schwefels., welche vorher noch aufgekocht wurde, um die allenfalls darin sich befindende schweflige Säure zu entfernen. Um das Chlorbaryum möglichst von seinem Wassergehalte zu befreien, wurde es zum feinsten Pulver zerrieben und mehrere Tage lang stark getrocknet. Nachdem man sich nach dem Trocknen noch von seiner vollkommenen Auflöslichkeit in Wasser überzeugt hatte, brachte man in den obern Theil einer kleinen Glocke, welche mehrere Tage hindurch vermittelst Chlorcalcium über der Quecksilberwanne ausgetrocknet war, einen Theil des gepulverten Chlorbaryums, in einer dünnen Schicht auf Papier ausgebreitet. Die Schwefelsäure befand sich in einer flachen Schale auf einem Teller unter der Glocke, ungefähr 1 Zoll von der Chlorbaryumschicht entfernt. Nachdem die Glocke mit Quecksilber gesperrt war, liess man sie während 3 Tagen an einem kühlen, wenigstens vor dem directen Einwirken der Sonnenwärme vollkommen geschützten Orte ruhig stehen. Es fand sich bei der Untersuchung, dass die über Schwefelsäure auf die angegebene Art suspendirte Schicht Chlorbaryum sich nicht mehr vollständig in Wasser auflöste, sondern die Auflösung war schwach milchig. Die

Digitized by Google

Trübung verschwand auch nicht auf Zusatz von chemisch reiner Salzsäure.

Unter eine andere Glocke mit trockner Luft brachte V. 2 kleine Cylindergläser, das eine mit Schwefelsäure, das andere mit getrocknetem Chlorbaryum gefüllt. Auch in diesem Falle, wo nur sehr kleine Oberflächen geboten waren, zeigte sich nach 3 Tagen eine sehr bemerkbare Unauflöslichkeit des Chlorbaryums in Wasser.

Unter eine durch Chlorcalcium mehrere Tage getrocknete, mit Quecksilber gesperrte Glocke brachte man eine Schale mit 6 Unzen concentrirter Schwefelsäure und darüber, ungefähr $^1/_2$ Zoll von der Oberfläche der Schwefelsäure entfernt, auf einem flachen Teller eine dünne Schicht gut getrocknetes Chlorbaryumpulver. Nach 5 Tagen untersuchte man das angewandte Chlorbaryum und fand, dass es sich nicht mehr vollständig in Wasser, welches zur Vorsicht mit Salzsäure versetzt war, auflöste, sondern es blieb ein Rückstand von 1,011 Gr. Dass dieses Ungelöste wirklich schwefelsaurer Baryt war, zeigte sich bei der Behandlung mit Kohle.

Statt des Chlorbaryums wandte man in einem andern Versuche kaustisches Kali an. Nachdem man sich überzeugt hatte, dass dasselbe keine Spur von Schwefelsäure enthielt, brachte man eine Quantität dieses chemisch reinen Kalis, nachdem man es vorher geschmolzen, unter eine trockene Glocke über concentrirte Schwefelsäure, wie diess in den oben beschriebenen Versuchen mit Chlorbaryum geschehen war. Nach 3 Tagen löste man das angewandte Kali in destillirtem Wasser auf und präcipitirte mit Chlorbaryum. Der Niederschlag löste sich nicht mehr vollständig in reiner Salzsäure auf, sondern es blieb eine sehr bemerkbare Trübung, woraus hervorgeht, dass sich durch das in der trocknen Luft abgedunstete Schwefelsäuregas etwas schwefelsaures Kali gebildet hatte. *(Journ. für prakt. Ch. XXVII. p.* 368—373.)

Chemische Untersuchung des *Fucus Amylaceus* (*Sphaerococcus lichenoides Ag.*), von Wonneberg und Kreyssig.

Behufs der Untersuchung wurde eine Quantität fein geschnitten, mit Wasser gekocht und colirt, wodurch eine sehr schleimige Flüssigkeit erhalten wurde, wovon ein Theil, mit absolutem Alkohol vermischt, sogleich einen flockigen Niederschlag von Pectin gab, der bei längerem Stehen sich vergrösserte.

Ein anderer Theil der Flüssigkeit wurde mit Jodtinctur vermischt; diese verhält sich jedoch bei einem geringen Zusatze indifferent, bei einem grösseren Zusatze wurde die Flüssigkeit schwach bläulichgrün gefärbt. Hingegen ein Querdurchschnitt des aufgeweichten *Fucus* wurde beim Befeuchten mit Jodtinctur augenblicklich blau gefärbt; diess beweist, dass das Amylon sich mehr in dem Zellgewebe befin-

Digitized by Google

det und erst dann aufgelöst wird, wenn der *Fucus* fein gepulvert mit Wasser in der Wärme behandelt wird.

Salzsäure erzeugte in einem andern Theile der Flüssigkeit einen flockigen Niederschlag von Gummi.

5 Gran zerschnittener *Fucus* liefern durch Kochen mit 2 Unzen Wasser 1½ Unze schleimiges Decoct und eine Unze *Gelatina*. Beim wiederholten Kochen des Rückstandes erhielten wir immer noch schleimige Absude, welche beim Erkalten zu einer Gallerte gestanden; wird der *Fucus* dagegen fein gepulvert und mit Wasser gekocht, so wird er fast vollständig, mit Hinterlassung einer geringen Menge von Holzfaser, aufgelöst, und liefert nicht nur sehr schleimige Decocte, sondern auch eine reichliche Menge *Gelatina*, und wir empfehlen daher den *Fucus* in Pulverform, analog wie die *Rad. Salep.* zu kochen, medicinisch anzuwenden.

Sein Geruch erinnert sehr deutlich an den der Schwämme (*Spongiae marinae*). Diese Erscheinung veranlasste, denselben auf einen Gehalt an Jod zu prüfen, und es wurde demnächst ein Theil des schleimigen Absudes mit einem Ueberschusse von Amylon vermischt und in der Wärme behandelt; es verhielt sich aber selbst nach längerem Stehen indifferent; beim Zusatze von Chlorwasser und namentlich, wenn der Absud noch ungelöste Theile des *Fucus* enthält, zeigt sich schwachbläuliche Färbung. Demnächst enthält der *Fucus* das Jod nicht isolirt, sondern vielmehr im gebundenen Zustande, und es deutete diese Reaction auf Spuren von Jodmetallen.

Hierauf wurde ein Theil des *Fucus* auf Platinblech verbrannt, der Rückstand mit Wasser behandelt, filtrirt, und ein Theil des Filtrats mit oxalsaurem Ammoniak vermischt, wodurch augenblicklich ein starker weisser Niederschlag von Kalk entstand. Es wurde nun so viel oxalsaures Ammoniak hinzugesetzt, bis eine davon abfiltrirte Probe durch einen neuen Zusatz von oxalsaurem Ammoniak nicht mehr getrübt wurde, bis also aller Kalk ausgefüllt war. Hierauf wurde die Flüssigkeit vom oxalsauren Kalk abfiltrirt und auf Talkerde durch phosphorsaures Ammoniak und Aetzammoniak geprüft; ein weisser Niederschlag zeigte auch wirklich die Gegenwart von etwas Talkerde an. Die vom Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit wurde auf Platinblech verdampft, wobei ein Rückstand hinterblieb; dieser wurde in Wasser gelöst und mit Platinsolution vermischt, wodurch ein gelber Niederschlag von Chlorplatinkalium erfolgte.

Hierauf wurde die Flüssigkeit von dem erhaltenen Chlorplatinkalium abfiltrirt, und um das überflüssig hinzugefügte Platin abzuscheiden, in die filtrirte Flüssigkeit Schwefelwasserstoffgas hineingeleitet, das Gefäss bedeckt und nach einiger Zeit die Flüssigkeit von dem Schwefelplatin abfiltrirt und abgedampft, wo sie Natron hinterliess. Ein anderer Theil der Flüssigkeit wurde mit Chlorbaryum vermischt, wodurch ein im Wasser, in Salz- und Salpetersäure unlöslicher Niederschlag gefällt wurde; also waren schwefelsaure Salze vorhanden. Salpetersaures Silberoxyd erzeugte einen weissen, theil-

Digitized by Google

weisen, in Ammoniak löslichen Niederschlag. Es waren demnach Chlormetalle und phosphorsaure Salze vorhanden.

Es wurde ferner ein anderer Theil des *Fucus* mit verdünnter Salzsäure in der Wärme behandelt, die Flüssigkeit filtrirt, neutralisirt und mit Schwefelwasserstoffwasser vermischt, wodurch eine schwach schwarze Färbung entstand.

Die wesentlichen Bestandtheile des *Fucus amylaceus* sind also: Pectin, Gummi, Stärkmehl; ausserdem enthält derselbe noch eine ziemlich bedeutende Menge schwefels. Kalk, Spuren von phosphorsaurem Kalke, schwefelsaures Kali und Natron, Jodkalium, Chlormagnesium, Eisenoxyd und Holzfaser. *(Allg. pharm. Zeitschr. von* Artus *Heft I. p.* 4—8.)

Darstellung des doppeltkohlens. Natrons, nach Artus.

Nach dem Verf. kann man sich der Eigenschaft der Kohle, Gase zu condensiren, sehr gut zu schneller Bereitung von doppeltkohlens. Natron in folgender Weise bedienen:

Man vermische 2 Theile zerfallenes, einfach-kohlensaures Natron mit 1 Theil frischgeglühter und erkalteter, feinzerriebener, weicher Holzkohle, befeuchte die Masse mit etwas Wasser, bringe dieselbe in einen etwas mehr hohen, als weiten Cylinder und leite Kohlensäuregas hinein, welches durch den Gährungsprocess aus dem Zucker mittels Ferment erzeugt wurde. Dieses Kohlensäuregas lässt man 24 Stunden einwirken, wo dann die Masse herausgenommen und in einem Mörser, der gleichförmigen Vertheilung halber, gerieben wird; der Masse wird dann noch etwas Wasser zugesetzt, wiederholt in den Cylinder gebracht und Kohlensäuregas hineingeleitet. Nach Verlauf von 24 Stunden wird die Masse abermals herausgenommen, in einem Mörser zerrieben, in den Cylinder gebracht und Kohlensäuregas hineingeleitet, und diese Operation wird noch einmal wiederholt, worauf das fernere Hineinleiten von Kohlensäuregas unterbrochen, die Masse herausgenommen, in eine Abdampfschale gebracht und mit 8 Theilen heissem Wasser übergossen und dann noch heiss filtrirt wird, worauf die Lösung in eine Abdampfschale gegossen und der Krystallisation überlassen wird. Das gebildete neutrale kohlensaure Natron krystallisirt dann heraus, wogegen das einfache Carbonat in der Mutterlauge aufgelöst bleibt, welche abgegossen wird und zu anderweitigen Zwekken verwendet werden kann. Das rückständige doppeltkohlensaure Natron wird hierauf zur Entfernung der letzten Antheile von einfachkohlensaurem Natron, das dem doppelt-kohlensauren Natron noch beigemengt ist, mit etwas kaltem Wasser abgewaschen und dann getrocknet.

Auf diese Weise erhält man etwas mehr, als $^2/_3$ der angewandten Menge einfach-kohlensauren Natrons, doppelt-kohlensaures Natron

Digitized by Google

von guter normaler Beschaffenheit, und die Kohle ist demnach ein sehr gutes Unterstützungsmittel zur Absorption des Kohlensäuregases, wodurch die Operation beschleunigt wird. Zugleich aber wird auch durch Berührung der Kohle das neutrale kohlensaure Natron sehr schön weiss. *(Allgem. pharm. Zeitschr. von ARTUS Heft I. p.* 33—36.*)*

Bereitung eines kohlensauren Eisenwassers zu Bädern u. zum Trinken, nach ARTUS.

1. *Materialien.* Dahin gehört zunächst: Eisen, und zwar am besten als feiner Draht. Um den Oxydationsprocess und die Auflösung des gebildeten Eisenoxyduls noch mehr zu unterstützen, wird der Eisendraht in ein irdenes Gefäss gebracht, mit verdünnter Salzsäure übergossen und zwei Stunden lang mit dem Eisendrahte in Berührung gelassen. Zu einem Pfunde bürgerlichen Gewichtes wendet man 2 Loth gewöhnliche käufliche Salzsäure an, und vermischt die Salzsäure mit so viel gemeinem Wasser, dass die Flüssigkeit den Eisendraht vollkommen bedeckt, wozu ungefähr 3—4 *U.* Wasser hinreichend sind. Hierauf wird das salzsäurehaltige Wasser von dem Eisendrahte abgegossen, der Draht so lange mit gewöhnlichem Brunnenwasser abgespült, bis das Wasser das Lakmuspapier nicht mehr verändert.

Gewöhnliches Gerstenmalz, welches aus jeder Brauerei leicht und mit wenigem Kostenaufwande zu haben ist, woraus durch die Einwirkung des Fermentes die zur Auflösung des Eisenoxyduls erforderliche Menge Kohlensäuregas erzeugt wird.

Ferment (Hefe), wozu gewöhnlich Bierhefe benutzt werden kann.

Wasser, und zwar eignet sich hierzu am zweckmässigsten das weiche Flusswasser, welches weniger Kalktheilchen enthält.

2. *Gefässe.* Ein irdenes Gefäss, um das Eisen zur Oxydation vorzubereiten; dazu kann jede gewöhnliche, etwas geräumige, irdene Schüssel benutzt werden. Ein grosser, geräumiger, irdener Topf oder, besser statt dessen, ein kupferner Kessel, worin theils das Malz abgekocht, theils aber auch das Wasser erwärmt wird, womit man die fertige eisenhaltige Flüssigkeit verdünnt. Ein grobes Seihetuch, um das ausgekochte Malz von der Flüssigkeit zu trennen. Ein hölzernes Gefäss, worin die Malzabkochung mit Ferment und dem Eisendraht in Berührung gebracht und worin die Auflösung des Eisens bewirkt wird; dazu eignet sich am besten ein kleines, mit einem Deckel versehenes, Brühfass, welches zuvörderst sorgfältig durch Ausbrühen mit heissem Wasser von seinen Unreinigkeiten zu befreien ist. Eine gewöhnliche Badewanne, worin das eigentliche Bad unternommen wird; und endlich ein hölzerner, kleiner Dreifuss, damit der Eisendraht aufgehängt wer-

Digitized by Google

den könne, mehr vertheilt werde, und so der gährenden Flüssigkeit mehr Berührungspunkte darbiete.

(Schluss folgt).

Kleinere Mittheilungen.

Lejeune's Balsam gegen Erfrierungen hat folgende Zusammensetzung: Man löse 3 Grammen Campher in 16 Gr. Benzoëtinctur (*Alcoolé au 5°*) auf, vereinige damit unter Reiben 6 Gr. Jodkalium, 32 Grammen Bleiessig, 64 Gr. einer Mischung aus Rosenwasser und rectificirtem Alkohol von 20° B; darauf löse man andrerseits 32 Grm. Seife in 64 Grm. derselben Mischung von Rosenwasser und Alkohol mit Hülfe der Wärme und vereinige beide Lösungen sogleich. Dann setzt man einige Tropfen irgend eines äther. Oeles zu, und füllt in weithalsige Flacons, die man gut verkorkt u, versiegelt. (*Gaz. des Hop.* 1843. *No.* 28.)

Gegen Verbrennungen bei Kindern ist nach Payen die Anwendung eines aus Mandelöl und Kalkmilch bereiteten Liniments auf gekrämpelter Baumwolle das beste Mittel. Nach Miquel wird jenes Liniment am besten durch Zusammenschütteln von 1 Th. Mandelöl und 2 Th. gesättigtem Kalkwasser bereitet. (*Gaz. des Hop.* 1843. *No.* 28.)

Linimentum causticum Landolphi. Dieses von dem Neapolitaner Landolphi gegen carcinomatöse Geschwüre mit Glück angewendete Mittel besteht aus 2 Gr. *Pasta fratris Comi* (bekanntlich bestehend aus Zinnober und Drachenblut ana 16 Th. und weissem Arsenik 8 Th.), 2 Decigr. *Morph. acet.* u. 30 Gr. *Ceratum album.* (*l'Exper.* 1843. *No.* 296.)

Das Quecksilberchlorid wird gegen Hautkrankheiten nach Plisson am besten in der Form von dicken Papierstreifen angewendet, die man mit einer durch 600 Gr. dest. W. verdünnten Lösung von 10—50 Centigr. Sublimat und eben so viel Chlorkalium in möglichst wenig Alkohol getränkt hat. (*l'Exper.* 1843. *No.* 296.)

Ameisensäure im Terpentinöl ist auch von Laurent beobachtet worden, sie hatte sich in kleinen Krystallen am Deckel der Zinkkästen abgesetzt, in welchen eine Terpentinölfabrik bei Bordeaux ihre Vorräthe bewahrt. (*Journ. für prakt. Chem. XXVII. p.* 316.)

Adipinsäure und Lipinsäure. Bromeis hat bekanntlich für Adipinsäure dieselbe Zusammensetzung gefunden, wie Laurent, betrachtet sie aber als zweibasisch. Laurent fand im Silbersalze 57,00 Ag (Rechnung 56,72), im Bleisalze 60,5 PbO (Rechnung 59,95) im Kalksalze 65,86 CaO u. 8,4 Aq (Rechnung nach der Formel $C_7 H_9 O_3{}^1/_2$, CaO, H_2O 25,43 Kalk, 8,00 Wasser), im Strontiansalze 9,2 aq (Rechnung nach Ad, SrO, $1^1/_2$ aq 9,6). Er bleibt trotz des halben Sauerstoffaequivalents dabei, dass die Säure einbasisch ist. — Lipinsaures Silberoxyd enthielt 62,9 Silber, das Barytsalz (wasserfrei) 57,7 Baryt; die krystall. Säure ist also $C_5 H_4 O_3$, 2 H_2O, die sublimirte $C_5 H_4 O_3$, H_2O, die Säure der Salze $C_5 H_4 O_3$; demnach hätte man 62,8 Silber und 57,7 Baryt erhalten sollen. (*J. f. pr. Ch. XXVII. p.* 314—316.)

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Hirschfeld.

Digitized by Google

Pharmaceutisches Central Blatt.

26. April 1843. № 17.

Redaction: Dr. A. Weinlig.

INHALT. Einige neue Verbindungen der Indigreihe, von LAURENT. — Bereitung eines kohlensauren Eisenwassers zu Bädern u. zum Trinken, nach ARTUS (Schluss). — Prüfung des Essigs auf spanischen Pfeffer, Seidelbast und Bertramswurzel, nach ARTUS. — Ueber die Analyse der Ochsengalle, von BERZELIUS.

KL. MITTH. Prüfung des Chlorwassers auf Salzsäure. — Tutia. — Opodeldoc durchsichtig zu erhalten. — Verbindung von Kieselerde und Kohle. — *Collyrium Lugsor.*

Einige neue Verbindungen der Indigreihe, von LAURENT.

Isatoschwefligsaure Salze *(Isatosulfites)*. Die schweflige Säure übt keine Wirkung auf das Isatin aus, weder unter Einfluss von Wasser, noch unter dem des Alkohols, als auch trocken. Aber ganz anders verhält es sich, wenn man zuvor das Isatin mit einer starken Base verbunden hat.

Um isatoschwefligsaures Kali darzustellen, verbindet man erst Isatin mit Kali und lässt hierauf gasförmige schweflige Säure durch die Lösung streichen. Besser ist es, isatinsaures Kali, welches einmal umkrystallisirt worden ist, anzuwenden, weil sich dann das isatoschwefligsaure Salz leichter reinigen lässt. Wenn die Flüssigkeit mit schwefliger Säure gesättigt ist, lässt man sie abdampfen und krystallisiren. Beim Erkalten scheidet sich ein Salz in ziemlich breiten Blättchen ab; man giesst die Mutterlauge ab und unterwirft das Salz einer nochmaligen Krystallisation. Oder man zerreibt das Isatin und kocht es mit einer Lösung von doppeltschwefligsaurem Kali, bis das Isatin verschwunden ist, worauf man die Flüssigkeit abdampft, um das Salz auskrystallisiren zu lassen.

Das isatoschwefligsaure Kali ist schwach gelb gefärbt, ziemlich löslich in Wasser und krystallisirt in langen, sehr glänzenden Blättchen. Durch freiwilliges, sehr langsames Abdampfen wurde es in der Form vollkommen deutlicher Prismen erhalten, welche einem neuen Krystallsysteme (dem diklinometrischen?) angehören. Es ist neutral;

Digitized by Google

in kaltem Alkohol sehr wenig, aber in kochendem ziemlich löslich. Seine Auflösungen sind gelb. Der Einwirkung der Wärme ausgesetzt, wird es orangegelb, hierauf orangeroth. Zugleich bläht es sich auf und lässt Wasser entweichen. Durch stärkere Hitze zersetzt es sich, wird schwarz und es entwickelt sich ein dicker rother Körper, der ohne Krystallisation erstarrt.

Jod zersetzt es beim Kochen, Isatin wird niedergeschlagen und die Flüssigkeit enthält Schwefelsäure. Chlor zersetzt es gleichfalls unter Bildung von Schwefelsäure, aber es scheidet sich Chlorisatin oder Bichlorisatin aus, je nachdem die Einwirkung des Chlors längere oder kürzere Zeit dauerte. Salzsäure scheint es in der Kälte für den ersten Augenblick nicht zu zersetzen. Die Lösung geht vom Gelben ins Orangerothe über und stösst zugleich einen Geruch nach schwefliger Säure aus. Nach einigen Minuten scheiden sich Krystalle von Isatin aus, wenn die Lösung hinreichend concentrirt war. Giesst man in eine kochende Auflösung des isatoschwefligsauren Salzes Salzsäure, so entwickelt sich sofort unter Aufbrausen schweflige Säure, und Isatin wird niedergeschlagen.

Schwefelwasserstoff-Ammoniak, zu einer concentrirten und heissen Lösung gebracht, färbt die Flüssigkeit dunkler. Beim Erkalten bildet sich ein gelblicher Niederschlag kleiner mikroskopischer Nadeln. Diese Nadeln sind in Wasser und Alkohol unlöslich. Auf brennende Kohlen geworfen, verbreiten sie einen dem Indigo ähnlichen Geruch, der nicht schwefligsauer zu sein scheint. Auf Platinblech erhitzt, werden sie violettroth, welche Farbe von der Gegenwart des Isatins herzurühren scheint, denn ein Tropfen Alkohol und ein Stückchen kaustisches Kali lösen diesen Körper unter Bildung eines schwarzen Salzes auf, welches sich durch schwaches Erwärmen entfärbt. Von kaustischem Kali werden die Nadeln aufgelöst und bilden eine hefenfarbige Lösung; diese Farbe verschwindet durch Kochen. Setzt man zu dieser Lösung Salzsäure, so wird sie gelb und durch Abdampfen scheidet sich Isatin mit einer weichen orangenen Substanz aus, welche ein Häutchen auf der Oberfläche der Flüssigkeit bildet. Diese Nadeln haben viel Aehnlichkeit mit dem Isathyd.

Das Salz verliert bei 100° 10,4 p. c. Wasser; wasserfrei besteht es aus:

C	36,48	16 =	1200	37,18
H	1,99	10 =	62	1,93
N	18,93	2 =	175	5,42
O		4 =	400	12,39
KO	17,75	1 =	590	18,29
SO_2	24,85	2 =	800	24,79
	100,00		3227	100,00

Das krystallisirte Salz enthält noch 5 Atome Wasser.

100 Theile krystallisirtes Salz sollen 60 p. c. Chlorisatin geben; L. hat 55 p. c. erhalten. Allerdings muss sich durch das Auswaschen ein Verlust ergeben, der weit grösser werden kann und sich zum

Digitized by Google

Theil durch die Bildung einer gewissen Menge Bichlorisatin ausgleicht.

Das isatoschwefligsaure Salz kann betrachtet werden entweder als eine Verbindung von doppeltschwefligsaurem Kali mit Isatin, oder als doppeltschwefligsaures Isatin mit Kali. Die isatoschwefligsauren Salze sind isomer mit den indigschwefelsauren Salzen. Bringt man isatoschwefligsaures Kali in eine Lösung von Chlorbaryum, Chlorstrontium, Chlorcalcium und essigsaurem Kupferoxyd, so entsteht kein Niederschlag; setzt man aber zur alkalischen Lösung ein wenig Ammoniak, so wird sie mahagonifarben. Durch Kochen nimmt sie ihre erste Farbe wieder an; giesst man sie hierauf in Auflösungen von Chlorbaryum, Chlorstrontium oder Chlorcalcium, so bilden sich Niederschläge, welche gelb scheinen; aber werden sie auf ein Filter gebracht und gewaschen, so werden sie weiss, während die durchgelaufene Flüssigkeit gelb ist; die Niederschläge sind schwefligsaure Salze. Das Ammoniak wandelte demnach das Kalisalz in schwefligsaures Kali und Ammoniak um, während das Isatin im Ammoniak gelöst blieb. Isatoschwefligsaures Kali, zu einer Bleizuckerlösung gebracht, giebt einen gelben Niederschlag; aber beim Absetzen sieht man, dass er weiss und mit Isatinkrystallen gemengt ist. Der weisse Niederschlag ist schwefligsaures Bleioxyd. Wird Kalisalz zu einer Lösung von neutralem salpetersaurem Silberoxyd gebracht, so entsteht ein gelber Niederschlag, der schwefligsaures Silberoxyd und Isatin ist, und die Flüssigkeit wird sauer. Wenn das Kalisalz in Alkohol gelöst ist, so fällt schwefligsaures Silberoxyd, und Isatin bleibt gelöst.

Setzt man eine Lösung eines isatoschwefligsauren Salzes zu einer ammoniakalischen Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd, oder besser, lässt man schwefligsaures Silberoxyd mit Ammoniak und Isatin schwach kochen, so erhält man einen karminrothen Niederschlag.

Isatoschwefligsaures Ammoniak. Um dieses Salz darzustellen, kocht man zerriebenes Isatin mit doppeltschwefligsaurem Ammoniak. Ist das Isatin aufgelöst, so dampft man die Flüssigkeit ab und lässt krystallisiren.

Das Ammoniaksalz, wenn es durch ein- oder zweimalige Krystallisation gereinigt ist, erscheint in kleinen rhombischen blassgelben Tafeln, die in kaltem Wasser wenig, in kochendem W. aber sehr löslich sind. Durch einen Ueberschuss von Ammoniak wird es sogar beim Kochen nicht zersetzt. Mit salpetersaurem Silberoxyd bildet es einen gelben Niederschlag, der ein Gemisch von Isatin und schwefligsaurem Silberoxyd ist. Es scheint sich durch kalte Salzsäure langsamer als das Kalisalz zu zersetzen.

Es enthält 26,8 SO_2; die Formel $C_{16}\ H_{10}\ N_2\ O_4$, $H_8\ N_2O\ 2\ SO_2$ fordert 27,00.

Chlorisatinschwefligsaures Kali wird erhalten, wenn man einen Strom schweflige Säure in eine Lösung von chlorisatinsaurem Kali leitet. Durch Abdampfen der Flüssigkeit erhält man ein strohgelbes, fasrig blättriges Salz, welches in kaltem W. wenig löslich ist. Die Säuren zersetzen es; Chlorisatin schlägt sich nieder und

Digitized by Google

schweflige Säure entweicht. Chlor zersetzt es ebenfalls, indem es die schweflige Säure in Schwefelsäure umwandelt. Wird es zu einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd gebracht, so bildet es einen gelben Niederschlag, der wahrscheinlich ein Gemenge aus schwefligsaurem Silberoxyd und Chlorisatin ist. Ist das Silbersalz ammoniakalisch, so entsteht ein karminrother Niederschlag.

Das Salz enthält:

Clorisatin	62,0	1 =	2267	62,02
SO_2	22,0	2 =	800	21,86
KO	16,0	1 =	590	16,12
	100,0		3657	100,00

Bichlorisatinschwefligsaures Kali erhielt L. durch Kochen von Bichlorisatin mit doppeltschwefligsaurem Kali. Es ist schwach gelb gefärbt, krystallisirt in kleinen Nadeln und ist wenig löslich in kochendem Wasser. Durch die Einwirkung von Säuren zersetzt es sich; es fällt Bichlorisatin, und schweflige Säure entwickelt sich. Es enthält 14,2 KaO, die Rechnung nach C_{16} H_6 Cl_4 N_2 O_4 2 SO_2, KO fordert 14,4.

Bibromisatinschwefligsaures Kali. Lässt man einen Strom von schwefligsaurem Gas in eine Lösung von bibromisatinsaurem Kali streichen, so erhält man einen Niederschlag von bibromisatinschwefligsaurem Kali, welcher gelb und sehr wenig in W. löslich ist. Es wird, wie die vorigen, durch Säuren zersetzt; Bibromisatin schlägt sich nieder und schweflige Säure entweicht. Das Salz enthält 10,0 p. c. Kali (Rechnung 11,4).

Isatin löst sich nicht im neutralen schwefligsauren Kali.

Es scheint, dass es mit dem neutralen schwefligsauren Natron eine Verbindung eingehen könnte, denn giesst man in die Lösung eine Säure, so schlägt sich Isatin nieder.

Phosphorigsaures Natron löst das Isatin beim Kochen. Dampft man die Lösung im luftleeren Raume ab, so erhält man ein in Nadeln krystallisirtes Salz, das in Wasser sehr löslich ist. Mit Salzsäure behandelt, lässt es nach und nach Isatin fallen.

Sulfisatanigsaure Salze (*Sulfisatanites*). Wenn man Sulfesatyd mit doppeltschwefligsaurem Ammoniak zusammenbringt, erhält man ein in W. lösliches Salz und eine oder mehrere andere unlösliche Substanzen.

Um das lösliche Salz darzustellen, löst man Sulfesatyd in etwas Alkohol und giesst es zu doppeltschwefligsaurem Ammoniak. Durch Kochen wird Alles gelöst, oder vielmehr das Sulfesatyd verschwindet und gewöhnlich bildet sich ein graulicher Absatz. Um das neue Salz zu reinigen, wird die Lösung filtrirt und bis fast zur Trockne abgedampft. Man behandelt den Rückstand mit W. und filtrirt nochmals. Hierauf schlagen sich durch behutsames Abdampfen gewöhnlich Krystalle von sulfisatanigsaurem Ammoniak (*Sulfisatanite d'ammonium*) nieder. Wenn die Krystallisation nicht gelingen will, so dampft man vollends bis zur Trockne ab und löst den Rückstand in kochendem

Digitized by Google

Alkohol; das neue Salz krystallisirt dann in kleinen Prismen, welche man wieder in Wasser lösen muss und durch freiwilliges Abdampfen krystallisiren lässt. Man erhält auf diese Art rectanguläre Tafeln. Eine Fläche dieser Tafeln ist durch 2 Facetten ersetzt, welche unter 93° gegen einander geneigt sind.

Dieses Salz besitzt Eigenschaften, die ganz verschieden von denen der isatoschwefligsauren Salze sind. Es ist schwach gelb gefärbt, sehr löslich in W. und etwas weniger in Alkohol. Salzsäure, in seine Lösung gegossen, entwickelt nicht schweflige Säure und bewirkt keinen Niederschlag. Ein Strom Chlor, in eine kalte oder warme Lösung geleitet, bildet keine Schwefelsäure und bringt keinen Niederschlag hervor. Jedoch scheint das Salz zersetzt zu werden, denn nach dem Abdampfen der Lösung erhält man Nadeln anstatt der Tafeln. Es bewirkt keinen Niederschlag in Baryt-, Strontian-, Kalk-, Magnesia-, Thonerde-, Blei- oder Silbersalzen. Es besteht aus:

C	38,9	16 =	1200	38,7
H	4,1	20 =	125	4,0
N	10,8	4 =	350	11,2
S	14,2	2 =	400	13,0
O	24,6	8 =	800	25,8
H_2O	7,4	2 =	225	7,3
	100,0		3100	100,0

Setzt man voraus, dass dieses Salz schweflige Säure enthält, so kann man sie, wie folgt, zusammenstellen: $C_{16} H_{12} N_2 O_3 + 2 SO_2 + H_6 N_2 O + 2 H_2 O$.

L. hat den Namen Isatan einer Verbindung gegeben, die weiter unten beschrieben wird und deren Formel $C_{16} H_{12} N_2 O_3$ ist. Er hat vorausgesetzt, dass sie in die Verbindung des Salzes eingehe.

Sulfisatanige Säure (*Acide sulfisataneux*). Um diese S. darzustellen, wurde sulfisatanigsaures Ammoniak in Alkohol gelöst, worauf man tropfenweise eine Lösung von Platinchlorid in Alkohol zusetzte, so lange als sich ein Niederschlag bildete. Das Platinchlorid-Ammoniak wurde durch Filtriren abgeschieden, so wie durch einen Strom Schwefelwasserstoffgas der geringe Ueberschuss von Platin gefällt und hierauf die Flüssigkeit abfiltrirt. Durch Abdampfen erhielt man kleine blätterige Nadeln von sulfisataniger Säure.

Die im Vacuo getrocknete Säure enthielt:

C	43,5	16 =	1200	45,0
H	3,6	14 =	88	3,3
N		2 =	175	
O		4 =	400	
SO_2		2 =	800	
			2663	

Isatan. Beim Kochen von Sulfesatyd mit doppeltschwefligsaurem Ammoniak erhält man gewöhnlich einen blassröthlichen Niederschlag, welcher ein Gemenge von Indin und einer weissen Substanz *A*

Digitized by Google

zu sein scheint, die schwerlöslich in kochendem Alkohol ist, woraus sie sich beim Erkalten in kleinen kurzen Nadeln niederschlägt, die dem blossen Auge kaum sichtbar sind. L. hat sie nicht vom Indin trennen können. Mit Kali zusammengebracht, bildet sie isatinsaures Kali, und durch Zusatz von Salzsäure fällt Isatin mit einer andern, in Alkohol wenig löslichen Substanz.

Bei einer andern Bereitung erhielt L. ein weisses Pulver, im Ansehen dem vorigen ähnlich. Er löste einen kleinen Theil in kochendem Alkohol und liess es krystallisiren. Nachdem er sich durch ein Mikroskop versichert hatte, dass alle Krystalle einander ähnlich waren, unterwarf er dieses weisse Pulver, welches er Isatan nennt, der Untersuchung.

Da es in Alkohol fast unlöslich ist, kochte man es mit einer grossen Menge desselben, um für den Fall, dass Etwas der Substanz *A* vorhanden sei, diese zu entfernen. Die kleinen Isatankrystalle, welche sich aus dem Alkohol absetzen, erscheinen je nach ihrer Lage entweder deutlich rechtwinklig, oder in Form zugespitzter Ovale; bis zum Schmelzen erhitzt, wird es rothbraun, und wenn man es dann mit siedendem Wasser behandelt, so löst dieses Isatin auf und es bleibt violettes Indin, welches mit einem Tropfen Alkohol und festem Kali sich in schwarzes indinsaures Salz umwandelt. Eine weingeistige Auflösung von Kali zersetzt es. Die Auflösung ist gelb und bei Wasserzusatz fällt kein Hydrindin nieder; giesst man Salzsäure hinzu, so bildet sich ein gelblicher harziger Niederschlag, der ein Gemenge von Isatin und einer harzigen Substanz ist. Siedende Salpetersäure zersetzt es, man erhält ein violettrothes Pulver, welches dem Nitrindin gleicht. Es besteht aus:

C	68,72	16 =	1200	68,57
H	4,36	12 =	75	4,28
N	10,50	2 =	175	10,00
O	16,42	3 =	300	17,15
	100,00		1750	100,00

Unter dem Einflusse der Wärme geben 3 Atome Isatan 1 Atom Isatin, 2 At. Indin und 1 Atom Wasser.

Das Indin und das Nitrindin geben ebenfalls Verbindungen mit dem doppeltschwefligsauren Ammoniak unter dem Einflusse des Alkohols und der Siedehitze. Wird das mit Indin gebildete Salz mit Salzsäure behandelt, so entwickelt sich keine schweflige Säure und es entsteht kein Niederschlag von Indin. Mit salpetersaurem Silberoxyd bildet sich ein gelber Niederschlag, welcher beim Sieden röthlich und zuletzt schwarz wird. Der schwarze Niederschlag enthält Schwefelsilber.

Isatinsalze, Chlorisatinsalze etc. Giesst man eine concentrirte Kalilösung auf Isatin, so löst es sich in der Kälte mit dunkler rothvioletter Farbe auf; versetzt man die Flüssigkeit mit Wasser und bringt sie zum Sieden, so wird die Farbe blassgelb und die Auflösung enthält nun isatinsaures Kali. Die isatinsauren Salze sind gelb;

Digitized by Google

die erste Färbung beim Zusammenbringen von Isatin mit Kali gehört demnach einer eigenthümlichen Verbindung an, welche nicht isatinsaures Kali ist, sondern blos Isatin und Kali enthält. Diese Verbindung ist roth und wenig beständig; sie nimmt sehr schnell 1 At. W. auf, um Isatinsäure zu bilden. Wenn man Ammoniak auf Isatin giesst, löst sich das letztere auf und bildet eine karminrothe Flüssigkeit, welche beim Neutralisiren mit einer Säure einen Niederschlag von Isatin giebt. Sie enthält jedoch kein isatinsaures Ammoniak, denn die isatinsauren Salze fällen die Silbersalze mit gelber Farbe nur, wenn sie concentrirt sind, während die Auflösung des Isatins in Ammoniak einen karminrothen Niederschlag giebt, der eine Verbindung von Isatin und Silberoxyd ist.

Man hat weiter oben gesehen, dass das isatoschwefligsaure Kali mit einer Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd einen gelben Niederschlag giebt (ein Gemenge von schwefligsaurem Silberoxyd und Isatin) und dass dieser Niederschlag bei Behandlung mit Ammoniak hell karminroth wird. Diese Verbindung ist die nämliche wie die, welche man direct mit schwefligsaurem Silberoxyd, Isatin und Ammoniak, oder blos mit salpetersaurem Silberoxyd, Isatin und Ammoniak erhält.

L. hat 2 Verbindungen analysirt, von welchen die eine karminroth, die andere roth von der Farbe des Eisenoxyds war. Die erste war durch Eingiessen von isatoschwefligsaurem Kali in eine stark ammoniakalische Lösung von salpetersaurem Silberoxyd erhalten; die braunrothe Flüssigkeit liess allmälig ein krystallinisches karminrothes Pulver fallen. Im zweiten Falle goss man eine schwach ammoniakalische Lösung von isatoschwefligsaurem Kali in salpetersaures Silberoxyd. Der Niederschlag war gelatinös und schmutzig roth. Diese beiden Niederschläge entwickelten mit Salzsäure keine schweflige S. und verwandelten sich in Chlorsilber und Isatin. Sie enthielten 40,7 und 40,8 p. c. Silber; waren also Isatinsilberoxyd (Rechnung 41,0).

Das Isatinsilberoxyd ist roth; die ammoniakalische Isatinauflösung, welche das salpetersaure Silberoxyd roth fällt, besitzt dieselbe Farbe.

Wenn man Kali auf Isatin giesst, so ist die Auflösung anfangs violettroth, es ist demnach sehr wahrscheinlich, dass die letztere eine Verbindung von Isatin mit Kali enthält. Der folgende Versuch lässt hierüber kaum einen Zweifel übrig. Wenn man festes Kali schnell mit Isatin zusammenreibt und sogleich absoluten Alkohol hinzufügt, so erhält man eine karminrothe Lösung, welche mit dem salpetersauren Silberoxyde einen gelatinösen rothen Niederschlag giebt; wenn man aber wartet, bis die kalihaltige Lösung eine gelbe Farbe angenommen hat, so fällt sie das Silbersalz nicht mehr, ausser wenn es sehr concentrirt ist; aber in diesem Falle ist der Niederschlag gelb und besteht aus isatinsaurem Silberoxyd.

Das Chlorisatin giebt mit dem Kali erst eine rothe und dann eine gelbe Verbindung. Giesst man chlorisatinschwefligsaures Kali in eine ammoniakalische Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd, so erhält man einen karminrothen Niederschlag, der 34—35 pCt. Silber ent-

Digitized by Google

hält (Rechnung 36,0). Reibt man Chlorisatin mit Ammoniak und salpetersaurem Silberoxyd zusammen, so erhält man ebenfalls einen rothvioletten Niederschlag.

Das Bibromisatin verhält sich ebenfalls wie Isatin; wenn man es mit Alkohol kocht und Ammoniak und salpetersaures Silberoxyd zusetzt, so verliert es seine gelbe Farbe und wird violett.

Eine siedende Isatinlösung, zu welcher man etwas Ammoniak hinzusetzt, bildet mit dem Zinnchlorür einen weissen Niederschlag, der beim Sieden eine prachtvolle karminrothe Farbe annimmt. Die filtrirte siedende Flüssigkeit ist rosenroth, sie wird aber nach einigen Secunden gelb. Der auf dem Filter gebliebene Rückstand ist rosenroth. (*Journ. für prakt. Chem. XXVIII. p.* 337—351.)

Bereitung eines kohlensauren Eisenwassers zu Bädern und zum Trinken, nach Artus (Schluss).

3. ***Bereitung des Bades.*** Um ein kohlensäurereiches, eisenoxydulhaltiges Wasser zum Baden zu bereiten, kocht man, je nachdem man ein mehr oder minder kohlensäurereiches eisenoxydulhaltiges Wasser bereiten will, 3 Pfund gutes Malz mit 20 bis 25 Pfund Flusswasser in dem bereits erwähnten geräumigen Topfe oder kupfernen Kessel eine halbe Stunde lang ununterbrochen, unter öfterem Umrühren, und giesst die Masse durch ein Seihetuch. Hierauf wird der, mit verdünnter Salzsäure vorbereitete dünne Eisendraht in das beschriebene, hölzerne Gefäss (Brühfass) auf dem hölzernen Dreifusse so gehängt, dass der Draht möglichst viele Berührungspunkte mit der Flüssigkeit erhält; dann wird die durchgeseihete Malzflüssigkeit über den aufgehängten Eisendraht gegossen, und zwar muss die Flüssigkeit etwa 4—6 Zoll über den Eisendraht zu stehen kommen; reicht demnach die Flüssigkeit nicht hin, so muss das Uebrige noch durch einen Zusatz von warmem Wasser ergänzt werden. Alsdann wird die Flüssigkeit mit Hülfe eines Thermometers untersucht: zeigt die Flüssigkeit an demselben mehr als 20° Wärme an, so muss noch so viel kaltes Wasser zugesetzt werden, bis sie diesen erwähnten Wärmegrad erreicht hat; dann werden zu dieser Flüssigkeit ungefähr vier gewöhnliche Esslöffel gute Bierhefen zugesetzt, das Ganze wohl umgerührt, das Gefäss bedeckt, an einen mässigwarmen Ort gestellt und 20 bis 22 Stunden lang ruhig stehen gelassen.

Durch die Berührung des Eisendrahtes mit der Malzflüssigkeit wird das Eisen oxydirt und durch den Zusatz des Fermentes wird der in dem Malzabsude in Auflösung befindliche Malzzucker zersetzt; es bildet sich eine weinartige Flüssigkeit und zugleich Kohlensäuregas, welches sich im Entwicklungsmomente mit dem Eisenoxydul verbindet und sich theils als kohlensaures Eisenoxydul, theils als freie Kohlensäure in der Flüssigkeit auflöst, während der überschüssige Antheil

Digitized by Google

Kohlensäuregas, welcher nicht von dem Eisenoxydul gebunden und ebenso von der Flüssigkeit nicht absorbirt wird, gasförmig entweicht. Diese freie Kohlensäure und kohlensaures Eisenoxydul haltige Flüssigkeit wird hierauf von dem Eisendrahte (derselbe wird nun nicht etwa als unbrauchbar bei Seite gestellt, sondern kann nunmehr noch zu den folgenden Bädern benutzt werden) abgegossen, in die zum Baden bestimmte Wanne gegeben und mit der nöthigen Menge warmem Wasser vermischt.

Um die Bäder so eine Zeit lang fortzusetzen, wird wiederum die angegebene Menge Malz gekocht, auf den Eisendraht gegossen, mit Hefe vermischt, stehen gelassen, und auf dieselbe oben angezeigte Art so lange verfahren, als eben die Eisenbäder gebraucht werden sollen.

In einem Bade von 220 Maass war nach des Verf. Prüfung den ersten Tag in einem Maasse 1,1 Gran Eisen aufgelöst. Dieser Eisengehalt vermehrte sich täglich so, dass nach Verlauf von 8 Tagen schon in jedem Maasse Flüssigkeit 1,6—1,8 Eisen aufgelöst war.

Selbst zum innerlichen Gebrauche lässt sich ein sehr reiches, Kohlensäure und kohlensaures eisenoxydulhaltiges Wasser dadurch bereiten, dass man in einem gläsernen Ballon etwa 1 *U.* Zucker in 8 *U.* Wasser von 24° auflöst und zu dieser warmen Zuckerlösung etwa 4 bis 5 Esslöffel voll gute Bierhefe setzt. Setzt man der rückständigen gegohrenen Flüssigkeit kleine Rosinen, etwas Ingber und einige Citronenschalen zu und füllt, nach einigen Tagen, die zum Theil abgelagerte (hellgewordene) Flüssigkeit auf Flaschen, so erhält man zugleich ein äusserst wohlschmeckendes, angenehm belebendes Getränk. Um aber das hierbei auftretende Kohlensäuregas zu benutzen, wird, nachdem man die warme Zuckerlösung mit der angegebenen Menge Bierhefen vermischt hat, unmittelbar darauf die Oeffnung des Ballons luftdicht mit einem Korke verschlossen, in welchem man, ebenfalls luftdicht, eine zweischenklige Gasleitungsröhre befestigt, dann wird 1 *U.* auf die oben angegebene Weise vorbereiteter Eisendraht in ein geräumiges, etwas hohes Glas gegeben, mit reinem Wasser übergossen, so dass es ungefähr 6 Zoll hoch über den Draht zu stehen kommt. Hierauf wird das Gefäss, in welchem sich der Draht mit der nöthigen Menge Wasser befindet, in die Nähe des Ballons gebracht, so dass der lange Schenkel der Glasröhre beinahe bis auf den Boden des Gefässes reicht, in welchem sich der Eisendraht mit dem Wasser befindet. Lässt man nun ungefähr 24 Stunden lang das Kohlensäuregas auf den Eisendraht einwirken, so erhält man ebenfalls ein an freier Kohlensäure und kohlensaurem Eisenoxydul sehr reiches Wasser. (*Allg. pharm. Zeitschr. von* ARTUS *Heft I. p.* 10—19.)

Prüfung des Essigs auf spanischen Pfeffer, Seidelbast und Bertramswurzel, nach ARTUS.

Das bisherige Verfahren, den Essig auf organisch-schädliche und namentlich auf die oben erwähnten Substanzen zu prüfen, bestand

entweder im Neutralisiren mit kohlensaurem Kali oder Kalk und im Kosten, oder indem man den fraglichen Essig bis zur Extractdicke verdampft und den Rückstand kostet: enthielt er nun jene Verunreinigung, so verursacht derselbe, wenn er auf die Zunge oder zwischen die Lippen gebracht wird, ein Brennen. Diese Erscheinung verursachen jedoch nicht allein diese Körper, sondern auch noch viele andere.

Um daher einigermaassen mit Sicherheit diese oben erwähnten Substanzen aufzufinden und zu bestimmen, wurde, um das Verhalten derselben gegen Reagentien zu erforschen, eine Quantität spanischer Pfeffer mit reinem Essig mehrere Tage lang digerirt; dasselbe geschah auch mit der *Cortex Mezerei* und der *Rad. Pyrethri*, worauf die erhaltenen Tincturen filtrirt wurden.

Die von spanischen Pfeffer erhaltene Tinctur war braunroth, die von *Cortex Mezerei* hellweingelb und die von *Rad. Pyrethri* erhaltene Tinctur war dunkler weingelb gefärbt, und sie verhielten sich gegen Reagentien folgenderweise:

1. Salpetersaures Silberoxyd erzeugte augenblicklich in der Tinctur von *Capsicum annuum* einen braunrothen, voluminösen, flockigen Niederschlag; gegen die von *Cortex Mezerei*, selbst nach langem Stehen, verhielt es sich indifferent, (natürlich bei völligem Abschlusse des Lichts, dem Lichte dagegen ausgesetzt, erfolgte eine dunkle Färbung der Flüssigkeit, und in der von *Rad. Pyrethri* erfolgte ein weisser, feinpulveriger Niederschlag.

2. Sublimatlösung (Quecksilberchlorid) erzeugte in der Tinctur von *Capsicum annuum* augenblicklich einen hellbraunen feinpulverigen Niederschlag, wogegen in den übrigen beiden keine Reaction bemerkbar wurde.

3. Schwefelsaures Eisenoxydul färbt die Tinctur von *Capsicum annuum* etwas dunkler, beim Zusatze von Ammoniak, und zwar bei noch vorwaltender Essigsäure, erschien die Flüssigkeit dunkelgrün; bei einem grösseren Zusatze von Ammoniak bildete sich ein dunkelgrüner Niederschlag, derselbe schied sich schnell ab, die oberhalb demselben befindliche Flüssigkeit erschien schön dunkelgrün, und auf der Oberfläche derselben bildete sich ein schillerndes Häutchen. In der von *Cortex Mezerei* verursachte es keine Veränderung; auf einen geringen Zusatz von Ammoniak erschien die Flüssigkeit apfelgrün, welche Färbung indess bei einem grösseren Zusatze wieder verschwand. Gegen die Tinctur von *Rad. Pyrethri* verhielt sich das Reagens wie gegen die Tinctur von *Caps. ann.*, unterschied sich jedoch von dieser dadurch, dass die Färbung der Flüssigkeit, so wie der durch einen grösseren Zusatz von Ammoniak erzeugte N., etwas heller erschien.

4. Schwefelsaures Eisenoxyd bewirkte in der Tinctur von *Caps. ann.* eine dunkelschmutziggrüne Färbung; auf Zusatz von Ammoniak erfolgte ein braunrother, gelatinöser Niederschlag. Hingegen sowohl in der Tinctur von *Cortex Mezerei*, als auch in der von *Rad. Pyrethri* erzeugte es keine Veränderung, auf Zusatz

Digitized by Google

von Ammoniak aber erfolgte, wie in der ersten, ein braunrother, gelatinöser Niederschlag.

5. Zinnsolution erzeugte in der Tinctur von *Caps. ann.* sogleich einen braunrothen Niederschlag; in der von *Cortex Mezerei* einen schwachgelblichen und in der von *Rad. Pyrethri* einen schmutzigweissen.

6. Schwefelcyankalium erzeugt in der *Tinct. Caps. ann.* einen schwach braunroth gefärbten Niederschlag; in der von *Cortex Mezerei* entstand sogleich keine Veränderung, indess schon nach wenigen Minuten bildeten sich in der Flüssigkeit schwachgefärbte Krystalle in feinen Nadeln; in der von *Rad. Pyrethri* verhielt es sich wie gegen die *Tinct. Caps. ann.*

7. Essigsaures Bleioxyd (*Plumbum aceticum*) bewirkte in der *Tinct. Caps. ann.* einen reichlichen schwach braunrothen Niederschlag; in der von *Cort. Mezerei* erfolgte ein schwach gelblicher, feinpulviger Niederschlag, während die darüber befindliche Flüssigkeit ganz hell erschien; in der von *Rad. Pyrethri* erzeugte es einen schmutzig-weissen Niederschlag, während die darüber befindliche Flüssigkeit milchig erscheint und längere Zeit in diesem Zustande beharrt.

8. Salpetersäure erzeugte in der *Tinct. Caps. ann.* keine Veränderung, wogegen die von *Cort. Mezerei* braunroth gefärbt wurde. Gegen die *Tinct. Rad. Pyrethri* verhielt es sich, wie gegen die erstere, indifferent.

9. Salzsäure färbte die *Tinct. Caps. ann.* hellgelb; gegen die beiden anderen verhielt sie sich dagegen indifferent.

10. Schwefelsäure verhielt sich gegen alle drei Tincturen indifferent.

11. Chlorwasser entfärbte die *Tinct. Caps. ann.* fast vollständig, auf Zusatz von Ammoniak wurde sie aber braunröthlich gefärbt; in der von *Cort. Mezer.* war keine wesentliche Veränderung bemerkbar, aber auf Zusatz von Ammoniak erschien die Flüssigkeit intensiv gelb; auch die von *Rad. Pyrethri* wurde nicht wesentlich verändert, aber durch Zusatz von Ammoniak erfolgte zuerst eine schwachgelbe Färbung, und nach einiger Zeit entstand ein schwach gelblichweisser Niederschlag.

12. *Kali causticum* verhielt sich, wie die Schwefelsäure, gegen alle 3 Tincturen indifferent.

13. Ammoniak verhielt sich eben so.

14. Salpetersaures Quecksilberoxydul erzeugte in der Tinctur von *Caps. ann.* einen hellbraunen käsigen Niederschlag, die über demselben befindliche Flüssigkeit erscheint nur noch schwach gefärbt, und wird die Flüssigkeit, nebst dem Niederschlage, geschüttelt, so setzt sich der Niederschlag grösstentheils an die Seiten des Glases fest an, ohne dass er sich mit der Flüssigkeit mischt; gegen die von *Cort. Mezerei* verhält sich dieses Reagens indifferent, und in der Tinctur von *Rad. Pyrethri* entsteht ein blassfleischfarbener Niederschlag, während die über demselben

Digitized by Google

befindliche Flüssigkeit milchig erscheint und lange in diesem Zustande beharrt; wird aber mit der Zeit doch hell und durchsichtig und erscheint beinahe ganz farblos.

Entsteht also bei der Prüfung irgend eines Essigs durch salpetersaures Silberoxyd ein braunrother Niederschlag, in einem andern Theile des fraglichen Essigs durch Sublimatlösung ein hellbrauner Niederschlag, wird ferner in einem andern Theile durch einen Zusatz von schwefelsaurem Eisenoxydul der fragliche Essig dunkel gefärbt und auf Zusatz von etwas Ammoniak dunkelgrün; bei einem grösseren Zusatze ein dunkelgrüner Niederschlag bewirkt, während die über demselben befindliche Flüssigkeit schön dunkelgrün erscheint, und auf der Oberfläche ein schillerndes Häutchen bemerkbar ist; erfolgt endlich in einem andern Theile des zu untersuchenden Essigs durch salpetersaures Quecksilberoxydul ein hellbrauner käsiger Niederschlag, der sich beim Schütteln an die Wände des Glases fest ansetzt, so ist ein Zusatz von *Caps. annuum* nachgewiesen.

Entstehen ferner in dem Essig durch Schwefelcyankalium feine nadelförmige Krystalle; wird ein anderer Theil des fraglichen Essigs durch einen Zusatz von concentrirter Salpetersäure braunroth gefärbt; auf Zusatz von Chlorwasser in einem andern Theile derselbe nicht verändert, aber auf Zusatz von Ammoniak intensiv gelb gefärbt, und wird ferner durch Zusatz von Zinnsolution der Essig schwachgelblich gefärbt, so ist die Gegenwart eines Zusatzes von *Cort. Mezerei* nachgewiesen.

Erfolgt endlich durch Zusatz von Zinnsolution bei der Untersuchung eines Essigs, ein schmutzigweisser Niederschlag; wird durch Chlorwasser der Essig nicht wesentlich verändert, entsteht auf Zusatz von Ammoniak aber eine schwache gelbe Färbung, und nach einiger Zeit ein schwachgelblichweisser Niederschlag, und durch Zusatz von salpetersaurem Quecksilberoxydul ein fleischfarbener feinpulveriger Niederschlag, während die über demselben befindliche Flüssigkeit milchig erscheint, nach langem Stehen aber ganz wasserhell wird, so enthält der fragliche Essig einen Zusatz von *Rad. Pyrethri. (Allg. pharm. Zeitschr. von Artus. Heft I. p.* 19–28.)

Ueber die Analyse der Ochsengalle, von Berzelius.

Wir haben zwar bereits im Centralbl. 1840 p. 203 ff. die Hauptresultate von Berzelius neuer Untersuchung der Galle, wie er sie in seinem Lehrbuche aufgenommen hatte, mitgetheilt, aber bereits dort erwähnt, dass B. diese Mittheilungen selbst nur als vorläufige betrachte. Seitdem hat nun B. seine Resultate vollständiger mitgetheilt und es werden durch diese Abhandlung viele der früheren Angaben so wesentlich verändert, dass wir auch die neue Abhandlung nur mit sehr wenig Abkürzungen aufzunehmen genöthigt sind.

Digitized by Google

1. Analyse frischer Galle. Die Galle wurde nach dem Herausfliessen aus der frischen Gallenblase durch Leinwand filtrirt, um den aufgequollenen Schleim daraus abzuscheiden. Dieser Schleim bleibt auf dem Seihetuche zurück, aber ein anderer Theil, welcher sich in der Galle in wirklicher Auflösung befindet, geht mit durch, ohne aber der Galle die Eigenschaft zu ertheilen, in Fäden zu fliessen. Er wird durch Alkohol und Säuren, aber nicht durch Kochen coagulirt. Der Alkohol hat deswegen einen grossen Vorzug, weil man ihn durch Verdunstung wieder entfernen kann, und weil er nicht, wie Säuren, zur Metamorphose der Galle beiträgt. Von den gewöhnlichen Säuren kann man jede beliebige wählen, aber Essigsäure ist aus denselben Gründen vorzuziehen.

B. hat zu den meisten Versuchen den Alkohol vorgezogen. Die Galle wird mit ihrem gleichen Volum Alkohol von 0,833 spec. Gew. vermischt, wobei der Schleim coagulirt; mit einer geklärten und filtrirten Probe versucht man, ob noch mehr Alkohol zuzumischen nöthig ist, und wenn die Galle ausgefällt ist, wird sie filtrirt und der Schleim mit Alkohol von 0,90 spec. Gew. gewaschen. Der Schleim ist allerdings nicht mehr löslich in Wasser, aber er wird darin gelatinös und lässt sich damit nicht auswaschen. Bei einem Versuche wurde der gewaschene und bei + 100° getrocknete Schleim gewogen; er betrug 0,231 von 1 pCt. des Gewichts der Galle, und liess 0,026 von 1 pCt. des Gewichts der Galle Knochenerde zurück, die sich ohne die geringste Entwickelung von Kohlensäure in Salzsäure löste.

Die mit Alkohol ausgefällte filtrirte Flüssigkeit wird im Wasserbade bis zur Trockne verdunstet und dann weiter auf die Weise eingetrocknet, dass man die Schale in ein Oelbad von + 130° einsetzt, worin sich die Masse aufbläht zu einer blasigen gelben Masse, die alle ihr Wasser verloren hat und sich dann sehr leicht zu Pulver reiben lässt, was am besten in derselben Schale nach dem völligen Erkalten geschieht. Das Pulver wird so schnell wie möglich in eine trockne Flasche geschüttet und darin mit Aether übergossen, der absolut frei von Wasser und Alkohol sein muss, weil sonst das Pulver darin zu einem Extract zerfliesst. Der Aether wird abgegossen und die rückständige Aetherlösung mit reinem Aether abgespült, was man ein Paar Mal wiederholt. Der Aether zieht Cholesterin aus und lässt dieses nach der Abdestillirung krystallinisch zurück, verunreinigt durch sehr wenig oder kein fettes Oel aus der Galle. Es betrug nach einem Versuche 0,016 von 1 pCt. des angewandten Gallepulvers.

Eine Portion derselben Galle wurde ohne vorherige Abscheidung des Schleims in einem Platintiegel verdunstet und zuletzt in einem Oelbade bei + 130° eingetrocknet, bis sie nichts mehr an Gewicht verlor, worauf 7,162 pCt. fester Stoffe vom Gewicht der Galle zurückblieben. Das Cholesterin betrug also bei diesem Versuche nicht mehr als $^1/_{10000}$ vom Gewicht der angewandten Galle.

Will man das Cholesterin nicht besonders abscheiden, so ist dieser beschwerliche Umweg nicht erforderlich. Man trocknet die Galle im Wasserbade so ein, dass sie in der Kälte völlig hart ist, löst sie

Digitized by Google

darauf in wasserfreiem Alkohol auf, filtrirt das Ungelöste ab, und wäscht dieses mit wasserfreiem Alkohol unter einer gut schliessenden Glasglocke, so dass der Alkohol keine Feuchtigkeit aus der Luft anziehen kann, und setzt dieses Auswaschen so lange fort, bis der Alkohol farblos durchgeht und nichts mehr auflöst.

Das auf dem Filtrum Zurückgebliebene wird mit warmem oder kochendem Alkohol von 0,833 so lange gewaschen, als dieser noch gelb durchgeht und die erkaltete gelbe Lösung mit wasserfreiem Alkohol vermischt, bis dadurch keine blassgelbe Trübung mehr entsteht. Dieser Niederschlag ist Bilifulvin, welches auf einem Filtrum gesammelt und darauf mit wasserfreiem Alkohol ausgewaschen wird.

Zuweilen ist es der Fall, dass der zum Waschen des Ungelösten auf dem Filtrum angewandte wasserfreie Alkohol anfängt gelb durchzugehen und Bilifulvin abscheidet, wenn er in die durchgegangene Alkohollösung tropft; dieses Bilifulvin muss dann aufs Neue abfiltrirt und auf dem Filtrum mit ein wenig wasserfreiem Alkohol gewaschen werden.

Die mit wasserfreiem Alkohol ausgefällte Flüssigkeit ist noch gelb, und diese Farbe rührt von einem gelben Stoffe her, der dem in Alkohol löslichen extractähnlichen Stoffe der Flüssigkeiten des Fleisches analog ist. Nach Abdestillirung des Alkohols bleibt dieser zurück. Er giebt mit Bleizucker einen blassgelben (etwas bilifulvinhaltigen) Niederschlag, mit Bleiessig einen wenig gefärbten Niederschlag, und das, was Bleissig gefällt hat, lässt nach der Abscheidung des Bleioxyds durch Schwefelwasserstoff und Abdunstung Thierstoffe zurück, die sämmtlich mit den entsprechenden aus den Flüssigkeiten des Fleisches eine sehr grosse Analogie haben. Sie betrugen in einem Versuche nicht mehr als 0,121 von 1 pCt. des Gewichts der frischen Galle. Das in Alkohol von 0,833 Ungelöste wog bei einem Versuche 0,4334 von 1 pCt. des Gewichts der Galle. Es enthielt Stoffe, die denen, welche wir Wasserextract des Fleisches nennen, ebenfalls analog sind.

Das in wasserfreiem Alkohol Aufgelöste von den Bestandtheilen der Galle hat, so lange die Lösung concentrirt ist, eine grüngelbe Farbe, es wird aber durch den Alkohol, welcher beim Waschen des Unaufgelösten hinzukommt, gelbroth. Die Lösung wird nun mit Barytwasser, zu einem Tropfen nach dem anderen, vermischt und damit durchgeschüttelt. Dadurch entsteht ein Niederschlag, der im ersten Augenblicke schmutzig graugelb aussieht, aber bald grün wird. Das Barytwasser fällt hierbei Bilifulvin, Biliverdin und Talgsäure. Das Biliverdin verbindet sich vorzugsweise mit der Baryterde, daher die Farbenveränderung, welche sich zeigt. Sammelt man den grünen Niederschlag besonders auf, so ist dieser ein Gemisch von talgsaurem Baryt und Biliverdinbaryt. Setzt man das Hinzufügen von Baryt fort, so wird der Niederschlag bald blassgelb, ohne die Farbe zu verändern, und zuletzt, ehe das Barytwasser aufgehört hat, Fällung zu bewirken, wird diese durch die basischen

Digitized by Google

Barytsalze der fetten Säuren grauweiss. Die mit Barytwasser ausgefällte Flüssigkeit ist nach dem Klären fast farblos und nur ein wenig ins Gelbe ziehend, herrührend von dem Theile des Fleischextracts, der in wasserfreiem Alkohol löslich ist, und welcher sich nicht abscheiden lässt.

Der Barytniederschlag wird mit wasserfreiem Alkohol gewaschen und dann mit kohlensaurem Ammoniak digerirt, welches die färbenden Stoffe auszieht, mit Zurücklassung von kohlensaurem Baryt mit ein wenig eingemischtem Biliverdinbaryt und talgsaurem Baryt.

(Fortsetzung folgt.)

Kleinere Mittheilungen.

Prüfung des Chlorwassers auf Salzsäure. Nach Herzog entzieht metallisches Quecksilber beim Schütteln mit Chlorwasser diesem das Chlor so vollständig, wobei sich nur Calomel ohne alle Spur von Sublimat bildet, dass man schon aus der sauren Reaction der Flüssigkeit die Anwesenheit von Salzsäure erkennt. — Wackenroder bestätigt diess. Für den Fall jedoch, wo Chlor und chlorige Säure in einer Flüssigkeit vorkommen, ist die Anwendung des Calomels dem metallischen Quecksilber vorzuziehen. Calomel nämlich nimmt beim Schütteln mit chloriger Säure selbst nach Zusatz von Chlornatrium, dieser die bleichende Eigenschaft nicht, während metallisches Quecksilber unter Fällung eines Oxychlorürs auch der chlorigen Säure fast alles Chlor entzieht. (*Arch. der Pharm. XXXIII. p.* 129—130.)

Tutia. Als Beweis für den groben Betrug, der mit der sogenannten *Tutia* getrieben wird, erzählt Kryssig, dass er als ächte Tutia ein von Zink keine Spur enthaltendes Gemenge von kohlens. Kalk mit Spuren von Eisenoxyd und kleinen Mengen schwefels. Magnesia und Chlorcalcium erhalten habe. Artus bestätigt ebenfalls, dass die Tutia meist nur ein eisenoxydhaltiger kohlens. Kalk sei. (*Allg. pharm. Zeitschr. von Artus Heft* I. *p.* 8—9.)

Opodeldoc durchsichtig zu erhalten. Bekanntlich trübt sich der Opodeldoc leicht und scheidet dabei schmutzigweise krystallinische Körner von öl- und stearins. Kalk ab. Man verhütet diess nach Artus, wenn man die Seife vor der Behandlung mit Weingeist gut austrocknet, wenn man nur Alkohol von 85 p. c. anwendet und wenn die gelatinirte Masse sogleich in Flacons gebracht, gut verkorkt und an einem nicht zu trocknen und warmen Orte aufbewahrt wird. (*Allgem. pharm. Zeitschr. von Artus Heft I. p.* 9—10.)

Verbindung von Kieselerde und Kohle. Nach Prater erhält man durch 2—3stündiges heftiges Glühen eines Gemenges von 5—6 Vol. (etwas kalihaltiger) Kieselerde mit 1 Vol. Kohle unter einer Decke von Kreide oder Sand eine geschmolzne Verbindung von Kieselerde und Kohle, welche ein ganz homogenes schwarzes Glas bildet; Flusssäure und starke Kalilauge ziehen die Kieselerde aus und die Kohle fällt als Pulver nieder. Prater glaubt, dass die Kohle in dieser Masse wirklich geschmolzen sei? (*Phil. Magaz.* 1842. *Jan. durch J. f. pr. Chem. XXVII. p.* 318.)

Digitized by Google

Collyrium Lugsor nennt QUADRI ein von ihm gegen die Egyptische Augenentzündung angewendetes Augenwasser, welches aus einer Lösung von 4 Gr. Zinkvitriol und 4 Gr. Alaun in 128 Gr. dest. W. besteht. (*l'Exp.* 1843. *No.* 296.)

Anzeiger.

Die Gebühren für die Zeile oder deren Raum sind 2 Ngr. -- Alle angezeigten Bücher sind durch ***Leopold Voss*** in ***Leipzig*** zu beziehen.

Bei **August Hirschwald** in Berlin ist so eben erschienen und in allen Buchhandlungen zu haben:

Beiträge zur

physiologischen und pathologischen Chemie und Mikroskopie in ihrer Anwendung auf die praktische Medicin

unter Mitwirkung der Mitglieder des Vereins für physiologische und pathologische Chemie und anderer Gelehrten herausgegeben

von

Dr. Franz Simon.

Privat-Docent etc.

Band I. Lieferung I.

(Mit einer Steindrucktafel.)

Preis des Bandes von 40 Bogen und Abbildungen 4 Rth.

Gold, Platin und Silberflüssigkeit,

so wie auch

Gold, Platin und Silbersalz in Pulverform

zur augenblicklichen, hydroelektrischen Contacts-Vergoldung, Platinirung und Versilberung ohne galvanischen Apparat; von Eisen, Kupfer, Messing, Neusilber, Silber u. s. w. Gold und Platin die Flasche von 2 Unzen 40 kr., dito Pulver 30 kr., Silberflüssigkeit die Flasche dito 20 kr., dito Pulver 15 kr. Lampenapparat dazu 30 à 36 kr. zu haben

nebst Anweisung bei

W. BATKA

in Prag am Bergstein 357. Wien Apotheke zum Engel, am Hof 324. Nürnberg bei Herrn CHR. SEIHM, Berlin, polytechn. Agentur, Triest, bei Herrn J. B. FENTLER. Hamburg bei Herrn H. W. DIECKMANN. Leipzig in TAUBER's physikalischem Institut.

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Hirschfeld.**

Digitized by Google

Pharmaceutisches Central Blatt.

3. Mai 1843. № 18.

Redaction: Dr. A. Weinlig.

INHALT. Ueber die Analyse der Ochsengalle, von BERZELIUS (Fortsezzung). — Untersuchung der Chinovasäure, von SCHNEDERMANN. — Ueber das Campherbromür, von LAURENT. — Ueber zwei Doppelsalze der Chromsäure mit Schwefels. und Salpeters., von H. REINSCH. — Ueber die Eigenschaften der Hauptbestandtheile der Galle und ihrer wichtigsten Zersetzungs producte, von BERZELIUS.

KL. MITTH. Bereitung des Goldschwefels. — Analyse der Salz- u. Schwefelquelle zu Grumbach im Regierungsbezirke Trier, von LOEHR. — Analysen der Sulzerrainquelle in Cannstatt und des Sprudels auf der Insel bei Berg im Würtembergischen, von FEHLING.

Ueber die Analyse der Ochsengalle, von BERZELIUS (Fortsetzung).

Die Lösung in Ammoniak wird im Wasserbade bis zur Trockne verdunstet, die Masse in Wasser aufgelöst; das Aufgelöste ist Bilifulvin und das Unaufgelöste ist ein Gemisch von Biliverdin und Talgsäure. Der mit Salzsäure zersetzte kohlensaure Baryt lässt durch Biliverdin verunreinigte Talgsäure zurück. Wird der Barytniederschlag mit kohlensaurem Natron gekocht und die Flüssigkeit kochendheiss filtrirt, so erhält man beim Erkalten eine Gelée, die aus zweifach talgsaurem Natron besteht, und welche mit Wasser angerührt werden kann, worauf die Lösung der anderen Stoffe durchgeht, wiewohl nicht frei von talgsaurem Natron.

Die mit Baryt ausgefällte Alkohollösung vermischt man mit destillirter Schwefelsäure, die vorher mit ihrem gleichen Volum Wassers verdünnt worden ist. Die Säure wird unter Umschütteln tropfenweise zugesetzt, so lange noch ein Niederschlag dadurch erfolgt. Dieser Niederschlag ist anfangs schwefelsaurer Baryt, hernach ist er schwefelsaures Kali und Natron, mit einer geringen Spur von schwefelsaurem Ammoniak. Nach dem Klären der Flüssigkeit wird eine kleine Probe davon abgenommen und diese mit Schwefelsäure geprüft, ob sie ausgefällt ist. Erfolgt keine Fällung, so lässt man sie ver-

Digitized by Google

schlossen einige Stunden stehen und giesst sie darauf in die übrige Flüssigkeit; zeigt sich dann, wenn die Lösung wohl abgetropft ist, kein schwefelsaures Salz auf der Innenseite der Flasche abgesetzt, so ist die Lösung frei von Basen. Diese Basen sind, abgesehen von der zugesetzten Baryterde, das Alkali, mit dem der bittere Bestandtheil der Galle verbunden war, und die Basen der Salze.

Die schwefelsauren Salze werden unter einer Glasglocke mit wasserfreiem Alkohol gewaschen, worauf sie ganz farblos sind. Nach dem Waschen mit Alkohol werden die Salze mit alkalischer Basis in Wasser aufgelöst, von dem schwefelsauren Baryt abfiltrirt, verdunstet und auf die gewöhnliche Weise geschieden. Das Salz wurde beim Glühen bei der ersten Einwirkung der Hitze ein wenig graulich und roch ein wenig nach angebrannten Thierstoffen. Das durchgeglühte Salz wog bei einem Versuche 0,91 von 1 pCt. der Galle, und liess beim Wiederauflösen in Wasser eine Spur von Eisenoxyd ungelöst zurück.

Die mit Schwefelsäure ausgefällte und filtrirte Alkoholflüssigkeit wird mit ein wenig Wasser vermischt, in eine Retorte gegossen, in die man vorher reines, frisch gefälltes, gewaschenes und noch feuchtes kohlensaures Bleioxyd geschüttet hat, 24 Stunden lang damit von Zeit zu Zeit umgeschüttelt, und dann der Alkohol grösstentheils davon abdestillirt. Die Flüssigkeit wird von dem Gemisch von kohlensaurem und schwefelsaurem Bleioxyd abfiltrirt, durch Schwefelwasserstoff von aufgelöstem Bleioxyd befreit, und der Alkohol im Wasserbade vollkommen davon weggedunstet. Darauf wird die Lösung in einer geräumigen Flasche mit Wasser verdünnt, bis sie anfängt milchig zu werden, und nun noch so lange mit Wasser vermischt, als sich die Trübung dadurch sichtbar vermehrt. Dann lässt man die Flüssigkeit 24 Stunden lang oder länger in Ruhe. Dabei sammeln sich auf ihrer Oberfläche ölähnliche Tropfen von etwas bräunlicher Farbe, die durch Filtrirung durch ein feuchtes Filtrum abgeschieden werden, worauf man sie von dem Papier mit Alkohol auflöst. Die durchgegangene Flüssigkeit wird dann an einem etwa + 80° warmen Orte 24 Stunden lang in Ruhe gelassen, wobei sich noch mehr Fett absetzt; aber dieses ist eine weiche, klebrige, nicht flüssige Masse, und die Flüssigkeit wird noch nicht klar, selbst nicht durch Filtrirung. Beim Erhitzen bis zum Kochen wird sie viel trüber, aber sie klärt sich beim Erkalten wieder bis zu demselben Grade, wie vorher.

Die Lösung der Oeltropfen in Alkohol wird mit ein wenig kohlensaurem Kali in einer nicht zu concentrirten Auflösung vermischt und zur Entfernung des Alkohols verdunstet, wobei sich eine geringere Quantität, als dem angewandten Oele entspricht, von einem braungefärbten Elain abscheidet. Beim Vermischen der Lösung in Alkali fallen Oelsäure, Margarinsäure und Talgsäure nieder, die auf gewöhnlichen Wegen getrennt werden. Aether scheidet aus ihnen eine Spur von Cholinsäure, die ungelöst bleibt. Die Elaintropfen sind leichtlöslich auch in wasserhaltigem Alkohol, sie verhalten sich überhaupt, wie das Elain aus Ochsentalg, und lassen sich verseifen unter

Digitized by Google

Bildung von Glycerin, Oelsäure und Margarinsäure, enthalten aber keine Cholinsäure.

Das während der Erwärmung abgesetzte Fett ist ein Gemisch von Oelsäure, Margarinsäure, Talgsäure und Cholinsäure. Die letzte bleibt ungelöst, wenn die Masse mehrere Male nach einander mit Aether behandelt wird, welcher die fetten Säuren auflöst und zuletzt die Cholinsäure in Gestalt eines halbflüssigen Magmas zurücklässt, welches in kohlensaurem Alkali aufgelöst und daraus wieder durch Salzsäure ausgefällt wird. Die Aetherlösung ist durch Oelsäure sehr gefärbt.

Die auf diese Weise so viel wie möglich von Fett befreite Lösung in Wasser wird nun, am besten in einer offenen Schale im Wasserbade, mit geschlämmtem reinen Bleioxyd, welches nach dem Schlämmen in einem Theile des Wassers liegen gelassen wird, digerirt und damit wohl durchgerührt. Man setzt das Bleioxyd in kleinen Portionen zu, und setzt erst dann, wenn sich die vorhergehende Portion in eine pflasterähnliche Masse verwandelt hat, eine neue hinzu, und fährt damit so lange fort, als neu hinzugefügtes Bleioxyd die Bildung dieser Masse noch veranlasst. Gegen das Ende thut man besser, das Liquidum in ein anderes Gefäss abzugiessen und die Sättigung desselben mit Bleioxyd darin zu beendigen, weil die halbflüssige Masse das freie Bleioxyd auf sich befestigt, und man nicht so leicht bemerken kann, wann es nicht mehr zusammenbackt. Sobald sich das Bleioxyd nach einer ½ Stunde lang fortgesetzten Digestion in der Flüssigkeit wieder aufschlämmen lässt, ist alles mit Bleioxyd Verbindbare ausgefällt, worauf man die Flüssigkeit erkalten lässt und filtrirt. Bei dieser Operation verbinden sich Bilifellinsäure u. Bilicholinsäure mit Bleioxyd zu der pflasterähnlichen Masse, während das freie Bilin in der Lösung bleibt, neben den in wasserfreiem Alkohol löslichen, denen des Fleischextracts ähnlichen Stoffen.

Die Bleiverbindung wird mehrere Male nach einander in kochendem Wasser geknetet, indem man dieses in kleinen Portionen allmälig zusetzt, um die anhängende Bilinlösung daraus auszuziehen. Die Bilinlösung wird filtrirt und im Wasserbade zur völligen Trockne verdunstet, so dass der Rückstand zerspringt, und dieser nun in wasserfreiem Alkohol aufgelöst. Dabei bleibt gewöhnlich eine geringe Quantität von einem bleihaltigen, weissen Stoffe ungelöst zurück, den man durch Filtrirung abscheidet, und von dem sich noch etwas mehr aus der klar filtrirten Lösung abscheidet, wenn man sie ein Paar Tage stehen lässt. Dann lässt die klare Lösung beim Verdunsten bis zur Trockne Bilin zurück, etwas gelblich gefärbt von dem vorhin erwähnten Alkoholextract. Die Probe, dass das Bilin rein ist, besteht darin, dass seine Lösung in Alkohol nicht durch ein wenig Schwefelsäure getrübt wird, welche daraus sowohl Blei, als auch andere Basen fällt. Geschieht diese Prüfung vor dem Absetzen des weissen Stoffs, so erhält man gewöhnlich einen geringen Bleiniederschlag, sowohl durch Schwefelsäure, als auch durch Schwefelwasserstoff.

Die Bleioxydverbindung, welche in der Kälte spröde ist, wird zu

Digitized by Google

Pulver gerieben, mit Alkohol von 0,833 in gelinder Digestion behandelt, die Lösung abgegossen, die Digestion mit neu aufgegossenem Alkohol wiederholt und damit fortgefahren, so lange der Alkohol noch etwas auszieht. Dabei bleibt ein pulverförmiges Bleioxyd zurück, welches darauf mit einer Lösung von zweifach-kohlensaurem Natron oder Kali ausgekocht wird.

A. Die Lösung in Alkohol wird im Wasserbade bis zu einem gewissen Grade abdestillirt, jedoch nicht so weit, dass etwas von dem Aufgelösten sich auszuscheiden anfängt. Dann wird das Blei durch Schwefelwasserstoff ausgefällt, die Flüssigkeit filtrirt, das Schwefelblei mit Alkohol, der ein wenig Schwefelwasserstoff enthält, gewaschen, die durchgegangene Lösung im Wasserbade abdestillirt* und zuletzt vollkommen eingetrocknet.

Der Rückstand wird mit wasserfreiem Alkohol behandelt, wobei Taurin ungelöst zurückbleibt. Die Masse muss dazu sehr wohl ausgetrocknet und der Alkohol völlig wasserfrei sein, indem durch die Gegenwart der übrigen Stoffe das Taurin sich hier in einem Alkohol auflöst, in dem sich reines Taurin nicht auflöst. Dieser Körper ist in ganz frischer Galle nicht enthalten, aber bei der hier angeführten Methode beginnt das Bilin metamorphosirt zu werden.

Der Alkohol wird abdestillirt, die Flüssigkeit zur Syrupsdicke concentrirt, in einen Glaskolben gebracht und darin mit Aether übergossen, der keinen Alkohol enthalten darf; aber ein Wassergehalt darin schadet nicht. Etwas Schwefelsäure befördert die Wirkung, aber auch zugleich die Metamorphose des Bilins. Der Kolben wird auf gewöhnliche Weise mit einem Liebig'schen Kühlapparat** in Verbindung gesetzt, der Aether gekocht, bis davon die Hälfte übergegangen ist, das Gemisch erkalten gelassen und die Aetherlösung abgegossen. Der Rückstand wird mit Aether auf dieselbe Weise noch ein oder ein Paar Mal, oder so lange behandelt, als man bemerkt, dass der Aether noch etwas auflöst.

Die Erklärung dieser Operation ist folgende: Die mit Aether behandelte Flüssigkeit ist Bilifellinsäure, vermischt mit Bilicholinsäure. Der Aether zieht eine Portion von diesen Säuren aus, und lässt eine Wasserlösung derselben Säuren, verbunden mit einer grösseren Quantität von Bilin (vermuthlich mit der doppelten Quantität), zurück, aus welcher der Aether nichts mehr auszuziehen vermag.

---

* Der übergegangene Alkohol enthält Schwefelwasserstoff und Schwefeläthyl, von denen man ihn leicht durch Schütteln mit geschlämmtem Bleioxyd befreien kann.

** Ein Glasrohr in geneigter Stellung, umgeben mit einem weiteren Glasrohr, durch welches kaltes Wasser in einem langsamen Strome von unten aus, wo das Destillat durch das engere Rohr ausfliesst, geführt werden kann. Das warme Wasser fliesst nach oben hin, wo die Dämpfe in dem engeren Rohre sich zu condensiren anfangen, aus.

Digitized by Google

Man hat nun die Aetherlösungen und eine darunter zurückgebliebene concentrirte syrupartige, wässrige Flüssigkeit zu behandeln.

a. Die Aetherlösung wird im Wasserbade zur Trockne destillirt, wobei ein schwach gelblicher klarer Rückstand bleibt, der nach der Abdunstung des Aethers davon weder Geschmack noch Geruch hat, und unlöslich ist in kaltem Wasser. Man behandelt ihn in demselben Gefäss mit verdünntem Barytwasser, dessen Barytgehalt grösser sein muss, als zur Sättigung der Säuren erforderlich ist. Das Gemisch wird bis zum Kochen erhitzt, eine Weile gekocht und erkalten gelassen. Die Säuren verbinden sich mit Baryterde, schmelzen und schwimmen während des Kochens auf der Flüssigkeit, sie sinken aber beim Erkalten zu Boden. Die alkalisch reagirende Flüssigkeit wird nach dem Erkalten abgegossen und bis auf ein geringeres Volum abgedunstet. Das, was sich während der Verdunstung daraus in Gestalt einer halbflüssigen in der Kälte spröden Masse absetzt, ist fellinsaurer Baryt, vermischt mit niedergefallener kohlensaurer Baryterde. Das in der Auflösung Zurückgebliebene wird mit kohlensaurem Alkali ausgefällt (der Niederschlag dieser Säuren aus der Barytlösung durch stärkere Säuren enthält immer Baryt), filtrirt und die Säuren ausgefällt. Sie können ein Gemisch von Cholsäure, Fellansäure und eine kleine Quantität der mit Bilin gepaarten Säuren sein. In ganz frischer Galle sind sie fast nur eine in dem Aether aufgelöste kleine Quantität Bilifellinsäure und Bilicholinsäure, die durch Aether, in geringerer Quantität angewandt, zersetzt werden in Fellinsäure, welche sich auflöst, und in Fellinsäure im Maximum des Bilingehalts, welche ungelöst bleibt.

Das, was Barytwasser ungelöst zurückgelassen hat, wird mit Aether behandelt, der einen Theil davon auflöst und einen anderen Theil ungelöst zurücklässt. Die Aetherlösung wird bis zur Trockne abdestillirt. Dabei bleibt ein gelblicher Rückstand, den man in Alkohol von 0,84 auflöst, mit einer Lösung von kohlensaurem Natron vermischt und damit digerirt, bis der Alkohol abgedunstet ist. Dann bedeckt die Natronlösung einen in der Wärme halbflüssigen, in der Kälte harten und spröden, gelblichen, harzähnlichen Körper, der noch ein Mal einer ähnlichen Behandlung unterworfen wird. Die Natronlösungen wurden zusammen gegossen, der harzähnliche Körper mit reinem Wasser ausgekocht und dieses den Natronlösungen zugefügt. Säuren scheiden daraus fette Säuren und Cholinsäure, die auf die vorhin angeführte Weise durch Aether geschieden werden.

Wird dieser Körper in mit aufgelöstem Kalihydrat versetztem Alkohol aufgelöst und der Alkohol durch Kochen abgedunstet, so bleibt er in der Wasserlösung mit Kali verbunden zurück, so dass er mit Salzsäure ausgefällt werden kann; dann zeigt er sich als ein Gemisch von Fellinsäure und Cholinsäure, die also in einem indifferenten Zustande darin enthalten gewesen sind. Wird die Kaliflüssigkeit bis zu einer gewissen Concentration verdunstet, so scheidet sich das Kalisalz aus, und die Kaliflüssigkeit kann dann davon abgegossen werden. Aber dadurch erhält man leicht eine gefärbte Säure, weil diese Säuren

Digitized by Google

bei der Behandlung mit überschüssigem Alkali in der Wärme so leicht gelb oder zuletzt braun werden. Im Gegensatze zu dem Worte Dyslysin kann man diesen Körper Eulysin nennen, wegen der Leichtigkeit, mit welcher er sich in Alkohol auflöst.

Die auf diese Weise erhaltenen Säuren werden mit Barytwasser behandelt, das ungelöste Barytsatz mit Alkohol digerirt, der von dem Alkohol nicht aufgelöste cholinsaure Baryt im Kochen durch kohlensaures Natron zersetzt, und aus dieser Natronlösung die Säure durch Salzsäure ausgefällt. Auf diese Weise wurde, aus dem Producte von Eulysin mit Barytwasser, vorzüglich von alter Galle, eine nicht unbedeutende Menge von fellansaurem Baryt und fellinsaurem Baryt ausgezogen, welche Säuren also an demselben Indifferentzustande Theil genommen haben, wie die schwächere Cholinsäure.

Ob die Säuren in diesem Zustande in der Galle enthalten sind, oder ob sie erst bei der Behandlungsmethode darin übergehen, lässt sich nicht entscheiden. Sie behalten diesen indifferenten Zustand sehr hartnäckig.

β. Das, was Aether von den Barytverbindungen ungelöst zurückgelassen hat, wird in Alkohol von 0,85 bis 0,86 spec. Gew. aufgelöst. Was nun der Alkohol auflöst, ist fellinsaurer Baryt. Die Lösung wird durch eine Lösung von kohlensaurem Natron gefällt, der Alkohol verdunstet, die Wasserlösung filtrirt und durch Salzsäure gefällt, wobei man gewöhnlich eine reine und schneeweisse Fellinsäure erhält.

γ. Der Rückstand, der bei der Behandlung mit Alkohol zurückgeblieben ist, wird durch warme Salzsäure zersetzt, wobei gewöhnlich ein zusammengegangener Klumpen von Talgsäure und Cholinsäure zurückbleibt, die durch Aether getrennt werden, worin die erstere leicht löslich ist. Man wendet den Aether einige Male nach einander in kleinen Quantitäten an, von denen man die erste Portion ein Paar Stunden auf die Säuren einwirken lässt, bevor man sie abgiesst, die folgenden bedürfen nicht so langer Zeit. Die ungelöste Cholinsäure wird in kohlensaurem Natron mit Zurücklassung von ein wenig kohlensaurem Baryt aufgelöst und darauf mit Salzsäure wieder ausgefällt. Mit schwachem Spiritus glückt es weniger sicher, die Talgsäure von der Cholinsäure zu scheiden.

B. Das in Aether ungelöste, mit Bilin übersättigte Liquidum wird mit ein wenig W. verdünnt und mit geschlämmtem Bleioxyd behandelt, nach den vorhin gegebenen Vorschriften, wobei man aufs Neue eine pflasterähnliche Bleiverbindung und Bilin in der Flüssigkeit aufgelöst erhält, die dieses Mal nicht so gefärbt ist, wiewohl es immer schwierig ist, dasselbe aus frischer und ungebleichter Galle völlig farblos darzustellen. Hat man Schwefelsäure angewandt, um die Wirkung des Aethers tiefer eingreifend zu machen, so ist die Flüssigkeit sauer. Dann wendet man zuerst kohlensaures Bleioxyd an, um die Säure vollständig zu sättigen, filtrirt darauf das schwefels. Bleioxyd ab, und behandelt nun die Flüssigkeit in der Wärme mit Bleioxyd. Die Schwefelsäure verbindet sich schwieriger mit dem reinen Bleioxyd,

Digitized by Google

als mit dem kohlensauren, viel lockeren, welches sie schnell wegnimmt. Die pflasterähnliche Verbindung wird nach denselben Vorschriften behandelt, wie vorher; sie giebt dabei dieselben Producte, und man kann auf diese Weise fortfahren und die Masse in mit Bilin übersättigte und in bilinfreie Säuren zu zerlegen, bis so wenig nur noch übrig ist, dass sich die Fortsetzung nicht mehr belohnt.

(Fortsetzung folgt.)

Untersuchung der Chinovasäure, von Schnedermann.

Unter Chinovasäure ist hier das bekannte, offenbar mit Pelletier und Caventou's Chinovasäure (trotz des von diesen nicht angegebenen bittern Geschmacks) identische, vom Smilacin aber bestimmt verschiedene Chinovabitter zu verstehen.

Die zur Untersuchung benutzte Chinovasäure wurde aus der Rinde der *China nova* durch Kochen mit Kalkmilch ausgezogen und aus dem filtrirten Auszuge durch Salzsäure gefällt. Zur weitern Reinigung wurde sie wiederholt in Ammoniak gelöst, nach jedesmaliger Behandlung der Lösung mit thierischer Kohle durch Salzsäure ausgefällt, dann in Weingeist gelöst und aus dieser Lösung durch Zusatz von Wasser niedergeschlagen und letzteres einige Male wiederholt, bis sie vollkommen weiss erschien.

Die so dargestellte Säure bildet nach dem Trocknen gummiähnliche Stücke und nach dem Zerreiben ein blendend weisses Pulver von intensiv bitterem Geschmacke. Sie ist in Wasser fast ganz unlöslich, in Alkohol und Aether dagegen löst sie sich bei gelindem Erwärmen leicht auf und wird aus diesen Lösungen durch Wasser in voluminösen weisen Flocken gefällt. Die Angabe von Buchner, dass sie aus Alkohol und aus Salzsäure krystallisirbar sei, fand sich nicht bestätigt. Nach dem Verdunsten ihrer Alkohol- oder Aetherlösung in gelinder Wärme oder im Vacuum blieb sie immer als eine weisse gesprungene Masse zurück, worin selbst mittels des Mikroskops keine Spur von Krystallisation sich entdecken liess. Eben so wenig gelang es, sie aus Salzsäure krystallisirt zu erhalten, indem sie sich vielmehr darin nicht merklich mehr wie in reinem Wasser auflöste.

Im luftleeren Raume bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet, erlitt die Chinovasäure bei nachfolgendem Erwärmen immer noch einen geringen Gewichtsverlust, der indessen blos von hygroskopischer Feuchtigkeit herzurühren scheint, die die S. sehr fest zurückhält. Wurde sie bei 100° getrocknet, so verlor sie nachher bei erhöhter Temperatur nicht mehr an Gewicht. Es ist daher anzunehmen, dass sie kein chemisch gebundenes, durch Wärme auszutreibendes Wasser enthält.

Die mit Kupferoxyd gemachte Analyse der in der Wärme getrockneten Chinovasäure gab nachstehende Resultate:

C	67,62	67,62	67,60	67,89	38	67,71
H	9,12	8,95	8,94	8,89	60	8,79
O	23,26	23,43	23,46	23,22	10	23,50

Digitized by Google

Diese Analysen stimmen mit denen von PETERSEN nahe überein.

Die so eben angeführten Analysen, die, mit einer Säure von zwei verschiedenen Bereitungen angestellt, eine constante Zusammensetzung ergaben, scheinen mit Sicherheit auszuweisen, dass sie in der That eine einfache ungemengte Substanz ist. Was ihre vermeintliche Identität mit dem Smilacin betrifft, so bestätigt die Untersuchung, dass sie durchaus ungegründet ist.

Um das Atomgewicht der Chinovasäure zu ermitteln, suchte SCHNEDERMANN Salze derselben von constanter Zusammensetzung darzustellen. Er fand, dass sie zu den sehr schwachen Säuren gehört, dass sie zwar leicht Verbindungen mit Basen eingeht, dass dieselben aber sehr leicht zersetzbar und schwer von constanter Zusammensetzung zu erhalten sind. Alkalien und die Hydrate der alkalischen Erden lösen die Säure mit Leichtigkeit auf, und die meisten Metallsalze bringen in diesen Lösungen Niederschläge von chinovasauren Salzen hervor. Die Analysen einiger so dargestellten Salze gaben indessen durchaus keine übereinstimmenden Resultate. Zur Bestimmung des Atomgewichtes wurde daher zuletzt das Kupfersalz gewählt, welches beim Vermischen der Alkohollösung der Chinovasäure mit einer weingeistigen Lösung von neutralem essigsaurem Kupferoxyd als hellblauer Niederschlag sich ausscheidet. Zur Elementar-Analyse wurde dasselbe mit Weingeist ausgewaschen und bei 100° getrocknet, worauf es bei erhöhter Temperatur keinen Gewichtsverlust mehr erlitt.

C	61,83	61,95	38	62,12
H	8,03	7,97	58	7,80
O	19,37	19,31	9	19,40
CuO			1	10,68
				100,00

Es wurde ferner noch die Bleiverbindung untersucht, die beim Vermischen der Alkohollösung der Chinovasäure mit einer weingeistigen Bleizuckerlösung sich abscheidet. Es entsteht in diesem Falle im Anfange ein weisser Niederschlag in geringer Menge, der chinovasaures Bleioxyd zu sein scheint, nach kurzer Zeit aber bildet sich ein anderer Niederschlag von sehr aufgequollener gallertähnlicher Beschaffenheit, dessen Menge weit grösser ist und durch dessen Ausscheidung die Flüssigkeit, wenn sie nicht zu verdünnt ist, gänzlich zu einer consistenten Masse sich verdickt. Dieser Niederschlag ist eine Verbindung von chinovasaurem und essigsaurem Bleioxyd. Er konnte nicht in einer zur Analyse hinreichenden Menge von dem anfänglichen Niederschlage befreit erhalten werden, indem bei raschem Filtriren der gemischten Flüssigkeit der grösste Theil desselben schon auf dem Filter sich abscheidet und die filtrirte Flüssigkeit nur noch wenig davon absetzt. Weil indessen, namentlich wenn gleich ein Ueberschuss von Bleizuckerlösung zugesetzt wird, die Menge des anfänglichen Niederschlages verhältnissmässig gering ist, so wurden von der noch mit

Digitized by Google

ihm gemengten Doppelverbindung zwei Analysen gemacht. Sie wurde dazu mit Weingeist ausgewaschen und bei 100° getrocknet.

C	47,14	46,40	80	46,28
H	6,09	5,99	122	5,81
O	16,08	16,80	21	16,01
PbO	30,69	30,81	3	31,90

Diese mit einer Verbindung von 2 verschiedenen Bereitungen angestellten Analysen weichen unter sich und von der berechneten Zusammensetzung etwas ab, was sich aber leicht daraus erklärt, dass die analysirte Substanz etwas chinovasaures Bleioxyd beigemengt enthielt, wodurch der Bleigehalt verringert und der Kohlenstoffgehalt vergrössert wird. Es unterliegt daher wohl keinem Zweifel, dass ihre Zusammensetzung im reinen Zustande der Formel $Pb + C_4 H_6 O_3 + 2 (Pb + C_{18} H_{18} O_4)$ entspricht.

Die Salze, die die Chinovasäure mit den Alkalien und den alkalischen Erden bildet, sind sämmtlich amorph, in Wasser und Alkohol leicht löslich und besitzen einen sehr bittern Geschmack und schwach alkalische Reaction. Durch Säuren wird aus ihren wässrigen Lösungen die Chinovasäure als weisser flockiger Niederschlag ausgeschieden und sie werden schon durch Kohlensäure vollständig zersetzt. In Betreff des Talkerdesalzes, welches man durch Kochen der Säure mit Talkerde und Wasser, Filtriren und Verdunsten erhält, ist noch zu bemerken, dass es wahrscheinlich die Veranlassung dazu gewesen sei, dass Pelletier und Caventou die Säure mit einer fetten Säure verglichen, indem sie dieses Salz vorzugsweise darstellten, und dasselbe sich beim Verdunsten grösserer Mengen seiner wässrigen Lösung als eine häutige Masse auf der Oberfläche abscheidet, die in der That ein auffallend fettähnliches Aussehen hat. *(Journ. für prakt. Ch. XXVIII. p. 327–333.)*

Ueber das Campherbromür, von Laurent.

Die Zweifel, welche Claus bei Gelegenheit seiner Untersuchung über die Zersetzung des Camphers durch Chlor, Brom und Jod gegen die von Laurent in Bezug auf Brom gemachten Angaben aufgestellt hat, haben folgende Notiz von Laurent hervorgerufen:

Giesst man Brom auf Campher, so löst sich dieser schnell auf und setzt zuweilen unter Umständen, die sich nicht bestimmen lassen, nach Verlauf einiger Minuten oder Stunden schöne rothe Krystalle ab, welche gerade Prismen mit rhombischer oder rectangulärer Basis sind. L. hat diesen Versuch 5—6mal hinter einander vollkommen gelungen wiederholt. Später, als er ein anderes Fläschchen Brom und ein anderes von Campher anwandte, konnte er diese Krystalle nicht wieder hervorbringen; löste er Campher in Brom in der Wärme auf, so setzen sich bei der Abkühlung nur Campherkrystalle ab.

Es ist unmöglich, dass Campherbromür wegen seiner grossen

Digitized by Google

Zersetzbarkeit vollkommen rein zu erhalten. Um seine Eigenschaften zu prüfen, wurde es auf folgende Art bereitet. Man goss Brom und Campher in ein Fläschchen mit weiter Oeffnung und eingeriebenem Glasstöpsel. Der Campher löste sich auf und es setzten sich nach einigen Minuten Krystalle des Bromürs ab. Man schied den Ueberschuss an Flüssigkeit ab, legte die Krystalle schnell auf einige Lagen Papier, setzte sie unmittelbar der Presse aus und brachte sie in ein Fläschchen.

Sie besitzen die folgenden Eigenschaften: sie haben eine schöne granatrothe Farbe; der Luft ausgesetzt, zersetzen sie sich schnell, indem sie anfangs zerfliessen, dann Brom entwickeln und Campher zurücklassen. In Wasser geworfen, verwandeln sie sich schnell in eine rothe Flüssigkeit, welche sich nach und nach unter Ausscheidung von Campher zersetzt. Der Einwirkung einer Kalilösung ausgesetzt, entfärben sie sich nicht unmittelbar, wie es eine Campherauflösung in Brom thun würde, sie werden zuvor flüssig und geben dann beim Schütteln nach und nach Campher.

Um die Zusammensetzung zu finden, wurde auf folgende Art verfahren: in einen zuvor gewogenen gläsernen Trockenapparat brachte man 1 Gr. Campher und einen Ueberschuss Brom. Man liess dann in den Apparat einen Strom trockner Luft eintreten, während man erstern bis zum Siedepunkte des Broms erhitzte; als die Entwickelung der rothen Dämpfe aufhörte, fand man, dass das Gewicht der Verbindung 1,95 Gr. war. Diesen Zahlen geben in Procenten:

Campher	51,2	1 =	1900	49,4
Brom	48,8	4 =	1950	50,6
	100,0		3850	100,00

Wenn man die Campherbromürkrystalle erhitzt, so entwickelt sich Brom, begleitet von einer kleinen Menge Bromwasserstoffsäure, und es bleibt wenig veränderter Campher zurück. Die Entbindung der S. ist ohne Zweifel die Folge davon, dass die Hälfte des Broms im Zustande der Wasserstoffsäure davon geht, während die andere Hälfte die Stelle des davon gegangenen Wasserstoffes einnimmt. *(Journ. für prakt. Chem. XXVIII. pag.* 333—336.*)*

Ueber zwei Doppelsalze der Chromsäure mit Schwefels. und Salpetersäure, von H. Reinsch.

Folgende Salze bilden einen Pendant zu der vor einiger Zeit vom Verfasser entdeckten Verbindung von salpetersaurem und schwefelsaurem Kali.

Bei der Bereitung der Chromsäure nach Fritzsche's Angabe hatte R. wahrscheinlich eine zu grosse Menge chromsaures Kali in die Schwefels. gegossen, denn als er den rothen Präcipitat der Säure mit wenig kaltem Wasser auflöste, blieb eine ziemliche Menge eines gel-

Digitized by Google

ben Salzes zurück. Dieses Salz wurde mit Hülfe der Wärme in wenig Wasser gelöst und die Lösung der Ruhe überlassen; es schieden sich bald sternförmig zusammengehäufte breite, vierseitige Nadeln, an denen die rhombische Form wahrgenommen werden konnte, aus. Das Salz besitzt eine gelblich-rothe Farbe, welche jedoch etwas heller als die des zweifach-chromsauren Kalis ist, einen dem letztern ähnlichen Geschmack, löst sich sehr leicht in kaltem Wasser, durch Erhitzen wird es dunkelroth, es entwickelt dabei nur wenig Wasserdämpfe, schmilzt hierauf zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit, welche nach dem Erkalten zu einer metallisch glänzenden Masse erstarrt, welche an der Luft nach und nach wieder eine lederbraune Farbe annimmt; diese ist in Wasser ebenfalls leicht löslich und krystallisirt wieder.

Das Salz besteht aus:

		Sauerstoff.
SO_3	16,21	9,69 = 3
CrO_3	38,64	17,75 = 6
KaO	45,15	6,98 = 2

ist also $KaO, SO_3 + KaO, CrO_3$.

Es ist wohl nicht zu bezweifeln, dass das Natron und Ammoniak ähnliche Verbindungen mit diesen beiden Säuren eingehen können. Diese Doppelsalzverbindungen sind in sofern merkwürdig, als bis jetzt nur sehr wenig Salze mit 2 Säuren bekannt sind.

Eigenthümlich ist die Wirkung der Salpetersäure auf das zweifach-chromsaure Kali; es löst sich nämlich darin leicht mit gelber Farbe auf, erhitzt man hierauf die Lösung zum Kochen, so wird sie dunkelbraunroth, nach dem Erkalten wird die Farbe wieder etwas heller; destillirt man hierauf die Salpetersäure zum grossen Theile ab, so bleibt eine schwarze dicke Flüssigkeit zurück, welche keine Neigung zur Krystallisation zeigt; erhitzt man diese abermals, so destillirt noch etwas sehr concentrirte Salpetersäure über; zuletzt wird die Masse fest, und nun entwickelt sich eine grosse Menge salpetrige Säure. Diese Reaction lässt sich nur aus der Bildung eines ähnlichen Doppelsalzes erklären, welches durch die Hitze zerlegt wird, wobei sich die Chromsäure wieder des Kalis bemächtigt und die Salpeters. austreibt, denn ganz auf gleiche Weise verhält sich das zweifach-schwefelsaure-salpetersaure Kali. Es ist nicht gelungen, dieses Salz im krystallisirten Zustande zu erhalten, denn wenn man die Destillation unterbricht, sobald sich die salpetrige Säure zu entwickeln anfängt, und die Masse in Wasser auflöst, so bildet sich 2fach-chromsaures Kali, und in der Mutterlauge bleibt etwas Salpeter. *(Journ. für prakt. Chem. XXVIII. p.* 371—374.*)*

Digitized by Google

Ueber die Eigenschaften der Hauptbestandtheile der Galle und ihrer wichtigsten Zersetzungsproducte von Berzelius.

1. Bilin. Dieses ist ein ganz formloser Körper, im reinen Zustande hart, durchscheinend und farblos, wiewohl er häufigst gelb oder gelblich erhalten wird. Es wird wohl am besten aus alter Galle farblos erhalten, indem darin die Farbstoffe zerstört sind, aber es lässt sich dann schwierig von einem Natronsalze völlig reinigen, welches ihm hartnäckig anhängt. Es ist völlig neutral, schmeckt bitter wie Galle, aber hintennach etwas süsslich; dieses unbedeutende Gefühl von süss erregt es vorzüglich hinten im Schlunde. Da die Galle Salze von fetten Säuren, so wäre es auch wohl möglich, dass Glycerin darin enthalten ist, welches bei der Verseifung frei geworden ist, und welches sich schwerlich von dem Bilin abscheiden lässt. Das Bilin hat keinen Geruch, wird aber seine Lösung in Wasser in der Wärme concentrirt, so riecht sie wie gekochter Leim. Es wird an der Luft nicht feucht, sondern es bekommt an trockner Luft viele feine Risse, in Folge welcher es dann undurchsichtig aussieht. In diesem Zustande hält es eine Portion Wasser zurück, die es bei + 140° verliert, wobei es halbflüssig wird und sich zu einer blasigen Masse aufbläht, die sich leicht zu einem farblosen Pulver zerreiben lässt, welches jedoch an der Luft das verlorene Wasser allmälig wieder aufnimmt, zusammengeht und wieder zu derselben durchscheinenden glänzenden Masse wird, wie vorher. In Wasser ist es nach allen Verhältnissen auflöslich und bildet damit eine nicht fliessende, extractähnliche Masse, bis zu einer beliebig verdünnten Lösung, die beim Verdünnen nichts abscheidet. In wasserfreiem und wasserhaltigem Alkohol löst es sich ebenfalls nach allen Verhältnissen auf, aber Aether wirkt darauf so höchst unbedeutend, dass es, ohne einen besonderen Fehler zu begehen, als darin unlöslich betrachtet werden kann.

Es wird nicht durch concentrirte oder verdünnte Säuren gefällt, nicht einmal durch die Gerbsäuren, aber durch die stärkeren Säuren mit einfachem Radical, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Salpetersäure und Salzsäure, wird seine Zusammensetzung in der Wärme allmälig verändert, so dass Bilifellinsäure und Bilicholinsäure aus der Flüssigkeit niederfallen; darauf wird das Bilin in diesen Säuren zerstört, und zuletzt gehen die Säuren selbst in den Zustand über, welchen B. Dyslysin genannt hat. Ausserdem wird Taurin in der Flüssigkeit gebildet, und die Säure hat eine Portion neugebildeten Ammoniaks aufgenommen.

Salpetersäure bewirkt dieselbe Veränderung, sie zerstört hernach die Producte, und wenn die Lösung im Wasserbade zur Trockne verdunstet wird, so bleibt eine poröse, helle, aufgequollene Masse zurück, welche sich leicht in Wasser löst, mit Zurücklassung von einem braunen, harzähnlichen, nicht bitteren Stoff, welcher nicht sauer ist und welcher sich in heissem Wasser löst. Aus dem, was sich in kal-

Digitized by Google

tem Wasser löst, kann durch Alkohol eine Spur Taurin abgeschieden werden.

Pflanzensäuren bringen nach Demarçay keine ähnliche Metamorphose des Bilins hervor. B. hat jedoch gesehen, dass reines Bilin schon durch Auflösung in Wasser und Verdunstung der Auflösung sauer wird, und mit geschlämmtem Bleioxyd basisches bilifellins. Bleioxyd giebt.

Eine Lösung von Bilin in Wasser kann in der Kälte mit Chlorgas übersättigt werden, ohne dass dabei eine sichtbare Einwirkung Statt findet. Aber in der Wärme des Wasserbades erfolgt eine doppelte Zersetzung, das Bilin entwickelt Salzsäure, in Folge eines nicht weiter untersuchten Einflusses des Chlors, und diese Salzsäure metamorphosirt den noch unzerstörten Theil davon in Bilifellinsäure, Taurin u. s. w.

Das Bilin verbindet sich sowohl mit Säuren, als auch mit Alkalien, aber alle diese Verbindungen sind löslich, und lassen sich auf diese Weise nicht von einem Ueberschusse des einen oder anderen Bestandtheils isoliren. Wir haben jedoch im Vorhergehenden gesehen, wie man sich der Verwandtschaft der Schwefelsäure zum Bilin bedienen kann, um Portionen Bilin von der Bilicholinsäure, Bilifellinsäure u. s. w., zu scheiden. Mit Alkali kann man besser eine Verbindung darstellen. Das Bilin, in concentrirter Lösung mit einer starken Lösung von Kali- oder Natronhydrat vermischt, scheidet sich in wenig Augenblicken in Gestalt eines zusammenhängenden Magmas ab, welches eine Verbindung des Alkalis mit Bilin ist. Das Alkali enthält keine Spur davon aufgelöst und kann abgegossen werden. Die Verbindung, rasch mit ein wenig Wasser, worin sie jedoch leichtlöslich ist, abgewaschen, schmeckt kaustisch und bitter, und löst sich auch leicht in Alkohol. Das Alkali zieht allmälig Kohlensäure an u. scheidet das Bilin ab mit einem geringen Gehalt an Kali, ungelöst in der concentrirten Flüssigkeit von kohlensaurem Kali. Das Bilin kann nicht Kohlensäure austreiben, und Kohlensäure scheidet die Basen, mit welchen das Bilin verbunden sein kann, ab. Wenn das Bilin auf die vorhin angeführte Weise bereitet wird, so enthält die Flüssigkeit häufig ein wenig Bleioxyd aufgelöst, welches bewirkt, dass sie sich während des Filtrirens durch die Kohlensäure der Luft trübt, und der ganze Bleioxydgehalt fällt auf diese Weise während der Verdunstung nieder.

Demarçay hat angegeben, dass die in wasserfreiem Alkohol löslichen Bestandtheile der Galle beim Versetzen in der Kochhitze mit einer starken Lösung von Kalihydrat, wozu jedoch mehrere Tage erforderlich sind, in Cholsäure verwandelt werden, die sich mit dem Alkali verbindet, und in Ammoniak, welches weggeht. Nachdem B. das Kochen (mit reinem Bilin) 3 Tage lang, jeden Tag 8 Stunden hindurch, fortgesetzt hatte, erhielt er nach der Sättigung des Alkalis mit Salzsäure eine sehr geringe Portion von den gewöhnlichen Säuren der Galle, ausser dem Paarungszustande mit Bilin, ausgefällt; die saure Flüssigkeit wurde concentrirt, ohne dass sich Merkmale von

Digitized by Google

daraus angeschossener Cholsäure zeigen wollten. Aus dem Alkoholextract der Galle wurde nach langem Kochen mit kohlensaurem Kali eine nicht unbedeutende Menge von Cholsäure erhalten, wenn man das Alkali mit Essigsäure übersättigte, welche nicht die Bilifellinsäure fällt.

Das Bilin enthält Stickstoff, riecht beim Verbrennen stark ammoniakalisch und brennt etwas schwierig mit russender leuchtender Flamme und ohne Rückstand von Asche, wenn es rein ist.

Wird das Bilin auf die vorhin angeführte Weise bereitet, so erhält man, wenn die Analyse so gemacht worden ist, dass die Basen vorher abgeschieden wurden, eine kleine und gewöhnlich sehr geringe Menge einer in wasserfreiem Alkohol unlöslichen, teigigen bleihaltigen Masse, die vielleicht Bilinbleioxyd sein kann. Zeigt sich diese Masse, so darf sie nicht gewaschen werden, weil der Alkohol allein etwas davon auflöst und dann die durchgegangene Lösung trübt.

Zieht man Bilin aus Galle, welche Cholsäure enthält, so bekommt man das Bilin mit einem anderen Stoffe vermischt, welchen wasserfreier Alkohol ungelöst zurücklässt, von dem er aber in Verbindung mit Bilin sehr viel auflöst, welches jedoch weniger löslich ist in reinem Alkohol, als in einem bilinhaltigen und welches daher ausgewaschen werden kann. Das, was durch Beihülfe von Bilin in Alkohol gelöst wird, fällt durch reichliche Zumischung von wasserfreiem Alkohol wieder nieder. Der Niederschlag sinkt langsam zu Boden, bildet ein weisses Pulver, welches sich auf die Innenseite des Glases in halb krystallinischen Körnern setzt.

Dieser Stoff löst sich ziemlich langsam in Wasser*, leichter in Alkohol von 0,84, und bleibt dann bei der freiwilligen Verdunstung in Gestalt einer durchscheinenden Masse zurück, welche völlig neutral ist und süsslich bitter schmeckt, sehr ähnlich dem Bilin. Auf Platinblech verbrannt, lässt er eine alkalische Asche zurück, die kein Chlor enthält und sich in Wasser löst. Er ist also ein Natronsalz. Löst man dieses in Alkohol von 0,84 und vermischt die Lösung mit einem Tropfen Schwefelsäure, so fällt schwefelsaures Natron nieder, und man erhält eine saure Lösung in Alkohol, die beim freiwilligen Verdunsten Tropfen von freier Schwefelsäure zwischen einer organischen Säure giebt, von welcher die Schwefelsäure durch wenig Wasser abgewaschen werden kann, worauf die Natur dieser Säure nicht leicht zu erkennen ist, sie ist nämlich Cholsäure, die ein Rückhalt von Bilin in Bilicholinsäure verwandelt hatte; wird aber dieses Natronsalz in der Wärme verdunstet, so scheidet es sich in concentrischen krystallinischen Ringen ab, und zuletzt bedeckt sich die Lösung mit einer weichen krystallinischen Haut von äusserst feinen, zusammengewebten, mikroskopischen Krystallen, eine Eigenschaft, wodurch sich cholsaures Natron zu erkennen giebt, so wie auch dadurch, dass das Salz

* Dabei bleibt ein wenig, aus dem Bilinbleioxyd ausgefälltes, kohlensaures Bleioxyd zurück.

Digitized by Google

bei der freiwilligen Verdunstung gummiähnlich wird. Es war darin auch ein wenig talgsaures oder margarinsaures Natron enthalten.

2. Fellinsäure. Diese Säure scheint in Verbindung mit Bilin den eigentlich bitteren Bestandtheil der Galle auszumachen. Es ist schwierig zu entscheiden, ob sie in vollkommen frischer Galle von einem gesunden Thier enthalten ist.

Sie bildet nach dem Ausfällen aus ihren Salzen und Trocknen eine schneeweisse, erdige, nicht im Mindesten zusammengebackene Masse, färbt ab wie Kreide, ist geruchlos, schmeckt anfänglich nicht, aber nach einer Weile herbe bitter, röthet feuchtes Lakmuspapier, schmilzt in kochendem Wasser und schwimmt dann auf dem Wasser, sinkt aber darin nieder, wenn sich das Wasser einige Grade unter + 100° abgekühlt hat. Ohne Berührung von Wasser wird sie bei + 80° durchscheinend und zusammengebacken, fliesst aber nicht zusammen. Sie schmilzt erst bei + 110°. Bei der trocknen Destillation mit Kalihydrat liefert sie kein Ammoniak; sie enthält also keinen Stickstoff. In offener Luft erhitzt schmilzt sie, bläht sich auf, entzündet sich und brennt mit russender, leuchtender Flamme, wie ein Harz. Legt man sie auf feuchtes Lakmuspapier, so wird dieses geröthet. Sie löst sich fast gar nicht in kaltem Wasser, und dieses bekommt davon weder Geschmack, noch die Eigenschaft, Lakmuspapier zu röthen. Von kochendem Wasser wird sie ebenfalls unbedeutend aufgelöst, die Lösung wird beim Erkalten milchig und trübe, ohne dass nach langer Zeit etwas niederfällt. Die kochendheisse Lösung röthet deutlich Lakmuspapier. Von Alkohol wird sie nach allen Verhältnissen aufgelöst, auch von einem gewöhnlichen wasserhaltigen. Sie löst sich auch in bedeutender Menge in Aether auf, und bleibt sowohl beim Verdunsten des Alkohols, als auch des Aethers in Gestalt einer klaren, durchscheinenden Masse zurück. Die Fellinsäure löst sich in geringer Menge in kalter concentrirter Essigsäure auf, aber in grosser Menge, wenn man diese mit ihr bis zum Kochen erhitzt, aus der erkaltenden Lösung schiessen dann krystallinische Körner an, durch welche die ganze Flüssigkeit erstarrt. Die davon abgeflossene Mutterlauge enthält Fellinsäure aufgelöst, schmeckt sauer und nicht bitter, wird durch Wasser gefällt und das Gefällte backt etwas zusammen, löst sich aber wieder auf, wenn man das Gemisch erhitzt. Die Essigsäure dunstet mit dem Wasser weg, und die Fellinsäure setzt sich allmälig ab. Die auf Löschpapier abgetropfte körnige Krystallisation lässt in der Luft anhängende Essigsäure wegdunsten, und die Fellinsäure bleibt in körnigen Krystallen zurück, welche im Sonnenschein glimmern.

(Fortsetzung folgt.)

Kleinere Mittheilungen.

Bereitung des Goldschwefels. Wenn man auch den Goldschwefel aus einer Lösung sorgfältig abgewaschener Krystalle des Schlippeschen Sal-

Digitized by Google

zes durch verdünnte Schwefelsäure fällt, erhält man doch bald ein helleres, bald ein dunkleres Präparat von nicht constantem Schwefelgehalte. Man begegnet diesem Uebelstande nach Artus, wenn man die gut abgewaschnen u. getrockneten Krystalle vor der Auflösung mehrere Male mit kaltem dest. W. abspült, in einem Serpentinmörser fein zerreibt, mit 14 Th. kaltem dest. W. übergiesst und unter öfterem Umrühren 24 St. stehen lässt. Filtrirt man dann den abgeschiedenen Kermes ab und fällt vorsichtig durch verdünnte Schwefelsäure, so stellt der mit kaltem W. gut ausgesüsste u. bei gelinder Wärme getrocknete Niederschlag ein stets gleiches Präparat von normaler Beschaffenheit dar. (*J. f. pr. Chem. XXVII. p.* 381—383.)

Analyse der Salz- und Schwefelquelle zu Grumbach im Regierungsbezirke Trier, von Loehr. Die Salzquelle riecht kaum, schmeckt angenehm kühlend und schwach salzig und bleibt auch beim Stehen klar; doch bildet sich in den Krügen ein ziemlich bedeutender graubrauner Absatz, bestehend aus kohlensaurem Kalk, kohlens. Magnesia, kohlens. Eisenoxydul, Gyps, Thonerde, Kieselerde und organ. Substanz. Das Wasser enthält in 16 Unzen: 27,3 Gr. Chlornatrium, 3,75 Gr. Chlorkalium, 2,58 Gr. Chlormagnesium mit deutlichen Bromspuren, 11,07 kohlens. Kalk (?), 1,95 kohlens. Eisenoxydul, 0,03 Kieselerde. — Das Wasser der Schwefelquelle perlt stark, riecht nach Schwefelwasserstoff und freier Kohlens., trübt sich an der Luft und setzt einen geringen, weisslichen, aus Thonerde und wenig Schwefel bestehenden Bodensatz ab. Es enthält in 16 Unzen 0,7 cub." Schwefelwasserstoffgas, 3,2 cub." Kohlensäuregas, 6,65 Gr. Chlornatrium, 0,98 Gr. Chlorkalium, 0,85 Chlormagnesium, 5,39 kohlens. Kalk, 0,6 kohlens. Eisenoxydul, 0,35 Kieselerde, 0,47 Thonerde, 0,37 harzigen Stoff, 0,3 Pflanzenextract. Die Analyse war übrigens mit versendetem Wasser angestellt. Die Schwefelquelle ist wohl keine ursprüngliche, sondern eine zufällige. (*Arch. der Pharm. XXXIII. p.* 131—145.)

Analysen der Sulzerrainquelle in Cannstatt und des Sprudels auf der Insel bei Berg im Würtembergischen, von Fehling. Diese beiden sich sehr ähnlichen Quellen, deren zweite eine Wärme von + 20° C, die erste von + 18° hat, enthalten in 16 Unzen:

	Sulzerrainquelle	Sprudel bei Berg.
Kohlensäuregas	23,58 cub."	27,77 cub."
oder	16,2739 Gran	19,0652 Gran
Kieselerde	0,1597	0,1704
Kohlens. Eisenoxydul	0,1635	0,1820
„ Kalk	7,8912	8,8281
Schwefels. Kalk	6,4366	6,3283
„ Magnesia	3,5297	3,5151
„ Kali	1,2357	1,3885
„ Natron	2,9268	2,1811
Chlornatrium	16,2946	16,4244
	54,9117	58,1495

(*Medic. Corresp. Bl.* 1843. *No.* 10.)

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Hirschfeld.**

Digitized by Google

Pharmaceutisches Central Blatt.

10. Mai 1843. № 19.

Redaction: *Dr.* A. Weinlig.

INHALT. Ueber die Analyse der Ochsengalle, von BERZELIUS (Fortsezzung). — LAURENT, über die Nomenklatur der von Kohlenwasserstoffen abgeleiteten Körper und die vom Naphthalin abzuleitenden Körper. — Einwirkung des Schwefels auf Kupferoxyd in der Hitze, nach M. JORDAN. — Einwirkung des Kalis auf Kupfer, Kupferoxyd, Kupferoxydul, Eisenoxyd und Silber, von CHODNEW. — Ueber die Eigenschaften der Hauptbestandtheile der Galle und ihrer wichtigsten Zersetzungsproducte, von BERZELIUS (Fortsetzung).

KL. MITTH. Analyse eines Harnsteins. — Arsenikhaltiges *Magisterium Bismuthi.* — JANSSEN's *Liq. ferri acetici.* — Darstellung von Morphium. — Berichtigung, die Beryllerde betreffend. — Luftentwicklung in der Urinblase.

Ueber die Analyse der Ochsengalle, von BERZELIUS (Fortsetzung).

Es wurde im Vorhergehenden angeführt, dass die pflasterähnliche Verbindung mit Bleioxyd zuerst bis zur Erschöpfung mit Alkohol ausgezogen und darauf mit kohlensaurem Natron gekocht werden solle. Das Natron zieht aus dem Bleioxyd Talgsäure und Bilicholinsäure, welche daraus durch Schwefelsäure ausgefällt werden, wobei bilinhaltige Schwefelsäure in der Flüssigkeit zurückbleibt.

Die gefällte Säure backt zusammen; sie wird zuerst mit sehr wenig Aether behandelt, der daraus Talgsäure auszieht, darauf mit einer grösseren Menge, welche Cholinsäure auflöst, die darin jedoch sehr schwer löslich ist, und deshalb wird das Bilin viel schwieriger durch Behandlung mit Aether abgeschieden. Man erhält die ersten Male eine Bilinflüssigkeit, aus welcher aufs Neue Bilin durch Bleioxyd abgeschieden werden kann, aber dies endigt bald, und der Aether lässt dann eine halbflüssige, in Wasser nicht lösliche Masse zurück, welche nicht mehr Bilin abscheidet, und welche einem geringen Theile nach von dem Aether aufgelöst wird. Diese ist eine Bilicholinsäure im Minimum des Bilingehalts, welche die Eigenschaft hat, sich leicht in Barytwasser aufzulösen, und durch Säuren aus ihren Verbindungen

Digitized by Google

mit Basen entweder in Gestalt einer zusammengebackenen Masse gefällt zu werden, welche dann beim Trocknen eine halbdurchsichtige Masse bildet, oder, wenn die Fällung in einer verdünnten Lösung geschieht, eine milchähnliche Flüssigkeit zu geben, die sich nicht in einen Niederschlag und eine klare Flüssigkeit trennt, die sich aber klar filtriren lässt. Die Säure, welche dann auf dem Filtrum bleibt, bildet beim Trocknen einen durchscheinenden, glänzenden Firniss.

Diese Säure lässt sich in Bilin und Cholinsäure auf die Weise zerlegen, dass man sie in kohlensaurem Natron auflöst, die Lösung mit in bedeutendem Ueberschusse zugesetzter Schwefelsäure fällt und die gefällte Säure abscheidet. Eine Portion Bilin bleibt mit Schwefelsäure verbunden in der Flüssigkeit aufgelöst und kann aus dieser erhalten werden. Die gefällte Säure ist ein Gemisch von Bilicholinsäure mit freier Cholinsäure. Die erstere giebt mit Barytwasser ein lösliches Salz, die letztere ein unlösliches, die durch Filtrirung geschieden werden. Das ungelöste Barytsalz wird mit Alkohol behandelt, der eine kleine Portion einer, aus dem Bilin durch die Einwirkung der Schwefelsäure neugebildeten Fellinsäure auszieht; aus dem ungelösten cholinsauren Baryt wird dann die Cholinsäure auf die bereits vorhin angeführte Weise dargestellt. Die Bilicholinsäure wird aus dem löslichen Barytsalze abgeschieden und wiederum einer ähnlichen Behandlung unterworfen, die sich jedoch keineswegs belohnt.

Man kann auch die pflasterähnliche Verbindung gleich in der Wärme mit kohlensaurem Natron zersetzen, welches wieder abfiltrirt, gewöhnlich ein wenig Bleioxyd aufgelöst enthält, aus dem Grunde, weil das freie Bleioxyd die Kohlensäure aus dem Natron aufgenommen hat, welches an deren Stelle Bleioxyd auflöst. Dieses Bleioxyd kann durch ein wenig kohlensaures Ammoniak, welches man dem Natron vor der Behandlung der Bleioxydverbindung zusetzt und dessen Ueberschuss während des Kochens weggeht, ganz vermieden werden.

Die filtrirte Natronlösung wird concentrirt und das Wasser, womit das kohlensaure Bleioxyd gewaschen worden ist, abgedunstet, um es der Natronlösung zuzumischen, die dann mit Schwefelsäure, welche mit ihrem doppelten Volum Wasser verdünnt worden ist, gefällt wird, indem man sie so lange zusetzt, als sich das Liquidum noch trübt, und so, dass sie in einigem Ueberschusse hinzugekommen ist. Dieses geschieht am besten in dem Gefäss, worin man die Bilifellinsäure mit Aether zu behandeln beabsichtigt. Man schüttelt das trübe Gemisch sehr stark, wobei sich eine terpentinähnliche Masse sammelt und auf der Innenseite des Glases befestigt, welche die Flüssigkeit fast klar übrig lässt. Bei dieser Gelegenheit nimmt die Schwefelsäure eine nicht unbedeutende Portion Bilin auf, welches sich in der sauren Flüssigkeit auflöst und eine an den Säuren der Galle um so viel reichere Verbindung fällt. Die saure Flüssigkeit wird abgegossen und filtrirt von der milchigen Beschaffenheit, die sie zeigt. Sie klärt sich allerdings nach 12 bis 24 Stunden von selbst, aber dabei hat man die Metamorphose eines Theils von dem Bilin zu befürchten.

Von der filtrirten Flüssigkeit wird eine kleine Probe mit Schwe-

Digitized by Google

felsäure geprüft, ob sie damit ausgefällt ist, und eine andere auch noch geringere Probe mit Wasser, ob sie nicht durch dieses getrübt wird, weil zu viel hinzugekommene Schwefelsäure leicht eine kleine Portion Bilifellinsäure auflöst, die sich beim Verdünnen mit Wasser wieder abscheidet. Die saure Flüssigkeit wird mit reinem kohlensauren Bleioxyd gesättigt, am besten mit einem solchen, welches nach dem Waschen noch nicht getrocknet worden war, es kann jedoch auch gewöhnliches kohlensaures Bleioxyd oder Bleiweiss dazu angewandt werden, nur nicht ein solches, welches essigsaures Bleioxyd enthält. Es gelingt gleichwohl auch mit kohlensaurem Baryt und mit dem am wenigsten kostbaren kohlensauren Kalk, welchen B. dabei häufigst angewandt hat. Sobald die Flüssigkeit vollkommen neutral ist u. nicht mehr Lakmuspapier röthet, wird sie filtrirt, über ein wenig geschlämmtem Bleioxyd abgedunstet, von diesem wieder abfiltrirt, eingetrocknet und aus dem Rückstande das Bilin von dem zugleich zurückbleibenden schwefelsauren Natron durch wasserfreien Alkohol ausgezogen. Der Zusatz von Bleioxyd bei der Verdunstung hat zum Zwecke, eine Portion Bilifellinsäure zu entfernen, welche vielleicht in der Flüssigkeit in Gestalt von aufgelöstem neutralen bilifellinsauren Bleioxyd, welches mit in die Auflösung in wasserfreiem Alkohol übergeht, enthalten sein konnte.

Das Bilin wird auf diese Weise ganz rein und in nicht unbedeutender Menge erhalten.

Von der mit Schwefelsäure ausgefällten terpentinähnlichen Masse lässt man das saure Liquidum abtropfen; dann löst man sie in sehr wenigem Wasser zu einem dünnen Syrup (durch eine grössere Wasserquantität wird sie häufig trübe und milchig), und behandelt diesen Syrup mit Aether auf die vorhin angeführte Weise; dabei erhält man eine Lösung von den Säuren der Galle in Aether, und eine schwefelsäurehaltige Bilinflüssigkeit, die beide auf die erwähnte Weise behandelt werden.

Analyse der Galle mit Schwefelsäure: Ist die Galle wirklich frisch gewesen, so bewirkt Schwefelsäure häufig darin keinen Niederschlag, wie viel man auch davon zusetzen mag, nicht einmal nach 24 Stunden, wenn nicht das Gemisch erwärmt wird. Diess findet Statt, sowohl mit dem Alkoholextract, als auch mit frischer Galle, aus der man vorher den Schleim durch ein wenig verdünnte Schwefelsäure ausgefällt hat. Andere Proben von Galle werden durch Schwefelsäure sogleich getrübt, aber jede Galle giebt nach dem Zusatze von einer gewissen Portion Schwefels. und nach der Erhitzung bis zu + 60° bis + 80° einen Niederschlag, der allmälig in der Quantität zunimmt, und eine grüne, terpentinähnliche Schicht von Bilifellinsäure und Bilicholinsäure bildet. Auf der Oberfläche scheidet sich nach einer, eine gewisse Zeit fortgesetzten Einwirkung ein Fett ab, welches nach dem Erkalten erstarrt, sich krystallinisch zeigt und dann mit Leichtigkeit abgenommen werden kann. Es besteht hauptsächlich aus Cholesterin, welches bei der Zerstörung des Bilins durch die Säure in der Flüssigkeit unlöslich wird und sich dann auf der Oberfläche ansammelt.

Digitized by Google

Lässt man nach der Ausfällung einer gewissen Portion Bilifellinsäure die Flüssigkeit erkalten, wobei noch mehr Bilifellinsäure niederfällt, und behandelt die dann filtrirte Flüssigkeit mit kohlensaurem Bleioxyd oder Kali und darauf mit Bleioxyd auf die angeführte Weise, so erhält man Bilin, aber sehr gefärbt und unrein. Die abgesetzte terpentinähnliche Masse giebt bei der Behandlung mit Aether nach dem vorhin erwähnten Processe zur Scheidung der Bestandtheile gleiche Producte, die aber schwieriger zu reinigen sind, wegen der reichlicheren Einmischung von fetten Säuren, welche jedoch wegen ihrer grossen Leichtlöslichkeit in kleinen Quantitäten Aether sich ziemlich leicht abscheiden lassen, wiewohl schwierig ohne eine Einmischung von den der Galle eigenthümlichen Säuren. Die am schwierigsten zu scheidende Einmischung ist Biliverdin und die eigenthümlichen Säuren des Bilifulvins, worüber weiter unten.

Diese Unbequemlichkeiten betreffen jedoch nur die Producte, welche bei der ersten Operation erhalten werden. Die, welche man hernach aus der Bleiverbindung von der mit Aether behandelten Bilinflüssigkeit erhält, befinden sich in demselben Zustande, wie bei der vorhin erwähnten Behandlungsmethode, nachdem deren Tauringehalt gehörig abgeschieden worden ist.

Lässt man die Einwirkung der Schwefelsäure auf das in Wasser aufgelöste Alkoholextract der Galle noch länger fortdauern, so enthält zuletzt die saure Flüssigkeit kein Bilin mehr, sondern statt dessen Taurin, und der abgeschiedene Stoff ist dann nach dem Erkalten hart, er löst sich nicht oder nur äusserst unbedeutend in Wasser, aber er löst sich in Alkohol, auch in verdünntem, entweder gänzlich oder mit Zurücklassung eines darin wenig löslichen Körpers, Dyslysin, u. lässt man die Einwirkung noch weiter fortgehen unter Concentrirung der Säure, so ist alles in Dyslysin verwandelt.

Das, was Alkohol auflöst, ist ein Gemisch von Fellinsäure und Cholinsäure, die jedoch, wenn die Verwandlung des Bilins nicht vollendet worden war, eine kleine Portion von den aus ihnen und Bilin gepaarten Säuren enthalten können; aber diese können daraus mit Barytwasser ausgezogen werden, worauf verdünnter Alkohol fellinsauren Baryt auflöst, mit Zurücklassung von cholinsaurem Baryt.

Salzsäure bringt ganz dieselben Wirkungen hervor. Sie ist bequemer anzuwenden, wenn man Taurin, Cholinsäure, Fellinsäure und selbst Dyslysin darstellen will, aber B. hat im Vorhergehenden Schwefelsäure aus dem Grunde gewählt, weil ein Rückstand von unzerstörtem Bilin in der sauren Flüssigkeit bei ihrer Anwendung leichter erhalten werden kann.

Die Erklärung dieser Processe liegt ganz und gar in der von Demarçay gemachten Entdeckung über die Metamorphose der Galle durch Säuren. Aber er hat übersehen, dass diese Metamorphose nur dem Bilin, welches er nicht kannte, zukommt, dass die dabei gebildeten Säuren auf dessen Kosten entstanden sind, dass diese zwei und nicht nur eine sind, und dass eine fortgesetzte Behandlung mit Säure dieselben in Dyslysin verwandelt.

Digitized by Google

Behandelt man eine aus der Gallenblase ausgeleerte und nachher einige wenige Sommertage gestandene Galle auf die nun angeführte Weise mit Schwefelsäure, so erhält man sogleich einen reichlichen pflasterähnlichen Niederschlag, und dieser zeigt, wie schnell die freiwillige Metamorphose der Galle vor sich geht.

Analyse der Galle mit essigsaurem Bleioxyd. Man bereitet aus eingedickter Galle ein Extract mit wasserfreiem Alkohol, löst dieses in Wasser und fällt die Lösung mit einer Auflösung von neutralem essigsaurem Bleioxyd, so lange dieses noch eine Trübung in der Flüssigkeit bewirkt. Der dabei entstandene Niederschlag ist grünbraun, backt nicht zusammen, wird beim Trocknen dunkler und bildet grobe Körner. Er wird mit Alkohol übergossen, der daraus ein wenig bilifellinsaures Bleioxyd auszieht, von dem aber das Meiste ungelöst bleibt. Dann wird es unter einer neuen Portion Alkohol von 0,86 mit Schwefelwasserstoff behandelt, der das Bleisalz zersetzt, dessen Säuren sich in dem Alkohol lösen, nach dessen Abdestillirung sie zurückbleiben. Aether in kleinen Quantitäten angewandt, zieht Biliverdin und fette Säuren aus, eine neue Portion Aether zieht den Rest von Biliverdin aus, und lässt ein braunes Magma von Cholinsäure zurück, gefärbt durch die Säure des Bilifulvins, die schwierig auf eine solche Weise geschieden werden kann, dass die Cholinsäure daraus einigermaassen farblos erhalten wird. Aus dem Schwefelblei zieht kochender Alkohol von 0,833 ein wenig Talgsäure aus.

Die mit essigsaurem Bleioxyd gefällte Flüssigkeit wird darauf mit einer nicht zu concentrirten Lösung von basischem essigsaurem Bleioxyd niedergeschlagen, indem man dieses in kleinen Portionen und unter starkem Umrühren hinzusetzt, so lange sich der Niederschlag stark gefärbt zeigt und schnell zusammenbackt. Sobald der Niederschlag anfängt, weiss zu werden und erst nach einer Weile zusammenbackt, wird das Gefällte abfiltrirt. Die filtrirte Flüssigkeit wird dann vollständig mit Bleissig ausgefällt und filtrirt.

Die ausgefällte und filtrirte Flüssigkeit wird durch Schwefelwasserstoff von Bleioxyd befreit, filtrirt und im Wasserbade bis zur Trockne verdunstet. Sie verliert das Schwefelblei schwierig und muss deshalb vor der Filtrirung ein wenig verdunstet werden. Sie wird dadurch wieder ein wenig bleihaltig, aber nach starker Concentrirung und Vermischung mit Alkohol kann das rückständige Blei durch Schwefelwasserstoff leicht ausgefällt und abgeschieden werden, worauf man die Flüssigkeit verdunstet und den trocknen Rückstand mit wasserfreiem Alkohol behandelt. Dieser löst Bilin, so wie essigsaures Natron und Kali auf, gebildet aus allen Salzen der Galle, deren Säuren in Gestalt von basischen Bleisalzen abgeschieden worden sind. Das nach der Verdunstung des Alkohols zurückbleibende Bilin ist farblos und durchscheinend, aber es zieht aus der Luft leicht Feuchtigkeit an, wird dabei weiss und zeigt schwache Merkmale von krystallinischer Textur. Es ist Gmelin's Gallenzucker.

Man kann das Alkali daraus durch Schwefelsäure entfernen, die vorsichtig in seine Lösung in wasserfreiem Alkohol getropft wird.

Digitized by Google

Wäre es möglich, von der Schwefelsäure nicht mehr zuzusetzen, als gerade erforderlich ist, so würde die Lösung dann blos bis zur Trockne zu verdunsten sein, indem die Essigsäure dabei wegdunstet. Aber nach dem Filtriren wird die Schwefelsäure aus der Lösung durch ein wenig essigsaures Bleioxyd ausgefällt, von dem ein hinzugekommener Ueberschuss mit Schwefelwasserstoff weggenommen wird, worauf man die filtrirte Lösung im Wasserbade bis zur Trockne verdunstet.

Der erste Niederschlag mit Bleiessig ist eigentlich nichts anderes als ein Gemisch von dem zweiten mit dem, welcher durch neutrales essigsaures Bleioxyd gebildet wird. Denn, wenn dieses die Galle fällt, so wird Essigsäure in der Flüssigkeit frei, welche zuletzt die weitere Fällung mit dem neutralen Salze verhindert. Der Niederschlag wird gewaschen und mit Alkohol behandelt, der bilifellinsaures Bleioxyd auflöst, mit Zurücklassung von bilicholinsaurem Bleioxyd, welches nun nach der oben angeführten Methode unter Alkohol mit Schwefelwasserstoff behandelt wird.

Der zweite Niederschlag mit Bleiessig wird in Alkohol aufgelöst, darin mit Schwefelwasserstoff zersetzt, und damit nach der vorhin, über die Zersetzung der pflasterähnlichen Bleiverbindung, angeführten Methode fortgefahren. Er giebt selten eine Spur von Taurin, wenn die Galle frisch ist.

(Beschluss folgt.)

Laurent, über die Nomenklatur der von Kohlenwasserstoffen abgeleiteten Körper und die vom Naphthalin abzuleitenden Körper.

Der Verf. hat uns (vor fast einem Jahre) abermals mit einer ganz neuen Nomenklatur und einer grossen Anzahl neuer Zersetzungsproducte des Naphthalins beschenkt. Wir theilen die Uebersicht mit, da zu künftigem Verständnisse der Abhandlungen des Verf. doch eine ungefähre Bekanntschaft mit den sonderbaren neuen Namen erforderlich ist.

Bekanntlich hatte L. den Satz aufgestellt: Wenn eine Verbindung irgend eine Anzahl von Wasserstoffatomen gegen dieselbe Anzahl von Atomen eines negativen Körpers vertauscht, wie Chlor, Brom, Untersalpetersäure u. s. w., so sind die neuen Verbindungen isomorph mit derjenigen, der sie ihren Ursprung verdanken. Als L. die Quelle der diesem Satze widersprechenden Anomalien suchte, entdeckte er 20 neue Chlorverbindungen des Naphthalins und eine Reihe von Thatsachen, die ihm sehr eigenthümlich und interessant zu sein scheinen.

Da die alte Nomenklatur, welche er gebrauchte, nicht für eine so grosse Anzahl von Verbindungen ausreicht, so hat er folgende angenommen:

Digitized by Google

Der Name jedes Kohlenwasserstoffes endigt sich auf *um* (Naphthum statt Naphthalin). — Wenn Chlor, Brom, Salpetersäure und Schwefelsäure auf das Naphthum einwirken, wird der Wasserstoff bald entzogen, bald nicht. Er kann mit äquivalenter Zusammensetzung entzogen, oder auch durch eine entweder kleinere oder grössere Anzahl von Aequivalenten, als er selbst bietet, ersetzt werden. Wenn die Substitution äquivalent ist, endigt sich der Name auf *ase*, *ese*, *ise*, *ose*, *use*, je nachdem 1, 2, 3, 4 oder 5 Aeq. Wasserstoff weggefallen sind; auf *ane*, *ene*, *ine*, *one*, *une*, wenn $^1/_2$, $^3/_2$, $^5/_2$, $^7/_2$, $^9/_2$ Wasserstoff ausgetreten sind; für noch grössere Zahlen sagt man: *alane* $^{11}/_2$, *alase* 6, *aline* $^{13}/_2$, *alise* 7 u. s. w. Chlor und Brom können zusammen in dieselbe Verbindung eingehen; dann sagt Laurent *Chlora-bronaphthise*, *Chlore-bronaphthise*, *Chlore-bronaphthase* und *Broma-chlonaphthise*, *Brome-chlonaphthose*, je nachdem das Chlor oder Brom zuerst in die neue Verbindung eingetreten ist, wobei dann *Chlora* — 1, *Chlore* — 2 Aequiv. u. s. w. bedeutet. L. bezeichnet ferner N_2O_4 mit X, und SO_2 mit S. Isomerische Verbindungen unterscheidet er durch die Buchstaben *a*, *b*, *c*, *d*. Dieselben Buchstaben bezeichnen, dass die Körper isomorph sind, und die Buchstaben *x*, *y*, dass die Form der Verbindung noch nicht bestimmt ist.

Die erste Tabelle enthält die Körper, die durch regelmässige Substitution aus dem Naphthum entstanden sind. Die zweite diejenigen, welche durch unregelmässige Substitution entstanden sind, aber ein regelmässig entstandenes Radikal enthalten. Die dritte diejenigen, welche in keiner Beziehung mehr zu dem Naphthum stehen.

I.

Naphthum	$C_{20}H_{16}$	Chlonaphthane	$C_{20}H_{15}Cl$
Naphthase	$C_{20}H_{14}O$	Chlonaphthase	$C_{20}H_{14}Cl_2$
Bronaphthase	$C_{20}H_{14}Br_2$	Ninaphthase	$C_{20}H_{14}X$
Chlonaphthese (*a—f* u. *x*)	$C_{20}H_{12}Cl_2$		
Bronaphthese *b*	$C_{20}H_{12}Br_4$	Ninaphthese *b*	$C_{20}H_{12}X_2$
Chlorebronaphthine *a*	$C_{20}H_{11}BrCl_4$	Ninaphthin *x*	$C_{20}H_{11}X^5/_2$
Chlonaphthise *a*,*b*,*d*	$C_{20}H_{10}Cl_6$		
Ninaphthise *x*, *y*	$C_{20}H_{10}X_3$		
Chlorabronaphthise *b*	$C_{20}H_{10}Br_4Cl_2$		
Chlorebronaphthise *a*	$C_{20}H_{10}Br_2Cl_4$	Chlonaphthone *f*	$C_{20}H_9Cl_7$
Clonaphthose *a*, *b*, *c*, *e*	$C_{20}H_8Cl_8$		
Bronaphthose *x*	$C_{20}H_8Br_8$		
Bromen-chlonaphthose *a*	$C_{20}H_8Cl_5Br_3$		
Chlore-bronaphthose *b*	$C_{20}H_8Br_4Cl_4$		
Chlori-bronaphthose *a*	$C_{20}H_8Br_2Cl_6$		
Chlonaphthuse? *a?*	$C_{20}H_6Cl_{10}$	Chlonaphthalane *a*	$C_{20}H_5Cl_{11}$
Chlonaphthalase *a*	$C_{20}H_4Cl_{12}$		

Digitized by Google

II. Naphthumunterchlorür $x\ C_{20}H_{16} + Cl_4$
Naphthumchlorür $x\ C_{20}H_{16} + Cl_8$
Chlonaphthanchlorür $x\ C_{20}H_{15}Cl + Cl_8$
Chlonaphthaschlorür x, y, z $C_{20}H_{14}Cl_2 + Cl_8$

Doppelchlorür von Naphthum und Chlonaphthase $x\ C_{20}H_{16}Cl_8 + 3C_{20}H_{14}Cl_2, Cl_8$
Chlonaphthesunterchlorür $x\ C_{20}H_{12}Cl_4 + Cl_4$
Chlonaphtheschlorür x, y, z $C_{20}H_{12}Cl_4 + Cl_8$

Chlonaphthesbromür $x\ C_{20}H_{12}Cl_4 + Br_8$
Bronaphthesbromür $x\ C_{20}H_{12}Br_4 + Br_8$
Bronaphthisunterbromür $x\ C_{20}H_{10}Br_6 + Br_4$
Chlonaphthisunterbromür $x\ C_{20}H_{11}Cl_6 + Br_4$
Sulnaphthasinsäure $x\ C_{20}H_{14}S + SO_3H_2O$
Nisulnaphthesinsäure $C_{20}H_{12}XS + SO_3H_2O$
Sulninaphthesinsäure $C_{20}H_{12}XS + SO_3H_2O$

III. Chlonaphthinsäure $C_{20}H_8Cl_2O_5 + H_2O$
Chloroxyphthalose $C_{12}H_4Cl_2O_2$?
Oxychlorophthalose $C_9H_8Cl_6O$?
Phthalinsäure $C_8H_4O_3 + H_2O$
Phthalimid $C_8H_4O_2Im$
Nitronaphthalinsäure $C_8H_3X^4/_2O_3 + H_2O$.

Man wird bemerken:

1. Dass es eine Verbindungsreihe *a* giebt, die isomorph sind, eine eben solche Reihe *b* u. s. w. Die Reihe *a* ist die bemerkenswertheste. Alle Körper, welche sie enthält, gleichen einander im höchsten Grade, ungeachtet der bedeutenden Differenz zwischen ihren Zusammensetzungen. Die Winkel der Krystalle sind dieselben, alle sind weich wie Wachs, alle lassen sich parallel der Hauptaxe in eine Menge anderer ähnlicher Prismen spalten, alle sind durch Alkalien oder Destillation nicht zersetzbar, selbst die Chlonaphthalase.

2. Dass alle Verbindungen der ersten Tabelle, welche 16 Atome Chlor, Brom, Wasserstoff enthalten, durch Destillation oder Alkalien nicht zersetzt werden können.

3. Dass alle Verbindungen der zweiten Tabelle, welche mehr als 16 Atome Chlor, Brom u. s. w. enthalten, durch Destillation und Alkalien zersetzbar sind, welche entweder Chlorwasserstoffsäure, oder Brom, oder Bromwasserstoffsäure und zwar in solcher Menge ihnen entziehen, dass der neue Körper, den man erhält, stets 16 Atome Chlor, Brom und Wasserstoff enthält.

4. Dass der grösste Theil dieser Verbindungen dem Substitutionsgesetze zuwiderläuft. In Tabelle III wird man zwei isomere Säuren bemerken; die eine entsteht durch Einwirkung der Schwefelsäure und darnach der Salpetersäure auf Naphthum, während bei der andern die Einwirkung den umgekehrten Gang nahm. *(Comptes rendus* 1842. *pr. Sem. p.* 818.*)*

Digitized by Google

Einwirkung des Schwefels auf Kupferoxyd in der Hitze, nach M. Jordan.

Beim Erhitzen eines Gemisches von Schwefel und Kupferoxyd erhält man, je nachdem von dem einen oder dem andern Bestandtheile mehr oder weniger angewandt worden ist, ganz verschiedene Zersetzungsproducte. Daher auch die von Marchand angegebene Methode, schweflige Säure aus Schwefel und Kupferoxyd darzustellen, nur unter gewissen Bedingungen glücken kann. Es wurde in einer kleinen Glasretorte ein Gemisch von Schwefel und 0,545 Gr. Kupferoxyd erhitzt; es bildeten sich dabei 0,22 Gr. schwefliger Säure. Der schwarze Rückstand in der Retorte (der vom überschüssigen Schwefel durch Abdestilliren befreit war) zeigte keine Spur eines auflöslichen Kupfersalzes und ergab sich bei weiterer Behandlung als aus reinem Schwefelkupfer bestehend. Berechnet man die Menge der schwefligen Säure, die sich aus 0,545 Gr. Kupferoxyd bilden kann, so findet man, dass sie mit der oben angegebenen Menge übereinstimmt, woraus folgt, dass bei diesem Versuche aller Sauerstoff des Kupferoxyds unter Bildung von Schwefelkupfer zur Erzeugung von schwefliger Säure verwandt wird. Es zersetzen sich 2 Atome Kupferoxyd und 3 Atome Schwefel, oder 100 Th. Kupferoxyd und 60,87 Schwefel vollständig zu Schwefelkupfer und schwefliger Säure.

Wendet man wenig Schwefel und einen grossen Ueberschuss von Kupferoxyd an, so entwickelt sich beim Erhitzen nicht eine Spur schwefliger Säure; die rothbraune zurückgebliebene Masse giebt beim Auslaugen in schwefelsaurem Kupferoxyd die ganze Menge an Schwefelsäure, welche sich aus der angewandten Menge des Schwefels bilden konnte; im Rückstande zeigt sich nur Kupferoxydul und Kupferoxyd und kein Schwefelkupfer. — Es haben sich also 1 At. Schwefel und 7 At. Kupferoxyd, oder 100 Th. Schwefel und 1724,8 Kupferoxyd vollständig zu schwefelsaurem Kupferoxyd und Kupferoxydul zersetzt. Erst wenn auf das Gemenge eine so bedeutende Glühhitze einwirkte, dass sich das gebildete schwefelsaure Kupferoxyd zersetzte, würde sich in dem letztern Falle schweflige Säure entwickeln. Dazu bedarf es jedoch bekanntlich einer ausserordentlich hohen Temperatur. Daher bildet sich auch bei der organischen Analyse schwefelhaltiger Verbindungen nicht häufig schweflige Säure. Enthält die Verbindung fertig gebildete Schwefelsäure oder eine andere Oxydationsstufe des Schwefels, so kann diese wohl in der Hitze durch die Gegenwart der organischen Substanz zu schwefliger Säure reducirt und als solche mit der Kohlensäure fortgeführt werden. Uebrigens bildet sich bei genauer Anwendung der als nothwendig erforderlichen berechneten Mengen sowohl im ersten Falle eine sehr geringe Spur von schwefelsaurem Kupferoxyd und im letztern eine eben so geringe Menge von Schwefelkupfer, war offenbar daher rührt, dass das Gemenge in beiden Fällen nicht innig genug gemacht werden kann, um nicht diese geringe Bildung zufälliger Producte herbeiführen zu können. Es kann daher auch durch Glühen von Schwefel mit Kupferoxyd nicht ganz

Digitized by Google

reines Kupferoxydul erhalten werden, welches sonst eine sehr wohlfeile Methode sein würde. *(Journ. f. prakt. Chem. XXVIII. p. 222—224.)*

Einwirkung des Kalis auf Kupfer, Kupferoxyd, Kupferoxydul, Eisenoxyd und Silber, von Chodnew.

Folgende Versuche dienen ganz die bisher z. Th. abweichenden Meinungen über die Löslichkeit des Kupferoxyds in Aetzkali zu vereinigen und zu erklären.

Ein Stück Kalihydrat wurde in einem Tiegel von chemisch reinem Kupfer bei der Glühhitze und dem Zutritte der Luft ungefähr 10 Minuten lang geschmolzen. Die geschmolzene Masse war dunkelblau und blieb nach dem Erkalten beinahe so, nur wurde die Oberfläche etwas grün. Ch. glaubt, dass sich in diesem Falle nicht Kupferoxyd, sondern Kupferoxydul auf Kosten des Sauerstoffes des W. bildet und das Kupferoxydul sich durch den Sauerstoff der Luft in Kupferoxyd verwandelt; denn ohne Zutritt der Luft bekommt man kein Oxyd, sondern nur Oxydul. Die geschmolzene und abgekühlte Masse wird nicht, wie man gewöhnlich angiebt, durch Wasser ganz in Kalihydrat und Kupferoxyd zersetzt; eine nicht unbedeutende Quantität von Kupferoxyd wird aufgelöst und färbt die Auflösung bläulich, und man mag so viel wie man will Wasser hinzusetzen, die Auflösung bleibt immer klar; das abgeschiedene Kupferoxyd ist zuerst schwarz, wird aber, wenn es etwas gestanden hat, braun. Wenn man die Auflösung sogleich nach dem Uebergiessen durch Wasser filtrirt, so bewahrt sie immer die blaue Farbe und das Kupferoxyd bleibt aufgelöst; wenn man aber die Auflösung mit dem ausgeschiedenen und ungelösten Kupferoxyd stehen lässt, so wird sie nach einigen Tagen ganz farblos und enthält kein Kupferoxyd.

Kupferoxyd und Kupferoxydul, in silbernem Tiegel mit Kali geschmolzen, geben dieselben Erscheinungen. Derselbe Versuch wurde mehrmals wiederholt und das Resultat war immer dasselbe. Dabei wird, je länger man Kali mit Kupferoxyd oder überhaupt mit Kupfer schmilzt, desto mehr Kupferoxyd aufgelöst. Obgleich das verwandte Kali nur eine Spur von Kohlensäure enthielt und kohlensaures Kali durch Schmelzen mit Kupferoxyd zersetzt werden musste, so glaubte Ch. doch, dass man die Eigenschaft, das Kupferoxyd aufzulösen, mit Proust dem kohlensauren Kali zuschreiben dürfte. Deshalb hat er selbst reines Kali durch Auflösen des Kalis in Alkohol bereitet und dieses zu demselben Versuche verwandt; aber das Resultat blieb immer dasselbe.

In einer Auflösung, welche 12,7 Kalihydrat enthielt, wurde 0,0735 Gr. Kupferoxyd und in der andern, die 11,6 Kalihydrat enthielt, 0,058 Gr. gefunden. Man ersieht, dass die Mengen von Kali und Kupfer-

Digitized by Google

oxyd nicht proportional sind. Aber das hängt blos von der Dauer des Glühens ab.

Chlorwasserstoffsäure, in einer solchen Quantität zur Auflösung hinzugesetzt, dass die letztere alkalisch bleibt, giebt einen weissblauen Niederschlag von Kupferoxydhydrat, der durch Kochen dunkelbraun wird; in der Auflösung bleibt aber, wie gewöhnlich bei concentrirten Salzlösungen, etwas Kupferoxyd zurück. Einige der hauptsächlichsten Reagentien wirken auf diese alkalische Auflösung etwas schwächer als auf die sauren Auflösungen; andere äussern gar keine Wirkung, bevor die Auflösung sauer gemacht worden ist.

Wenn man zu einer Auflösung des schwefelsauren oder salpetersauren Kupferoxyds, oder des Kupferchlorids, Kaliauflösung in grossem Ueberschusse hinzusetzt, wird der zuerst gebildete Niederschlag nachher ganz mit bläulicher Farbe aufgelöst. Die Auflösungen von Kupfersalz und Kali dürfen aber nicht heiss sein, sonst wird sogleich braunes Kupferoxyd gebildet, welches viel schwerer als Kupferoxydhydrat in Kali auflöslich ist; und die Auflösung von Kupferoxydsalz muss verdünnt sein, in entgegengesetztem Falle wird die Auflösung durch Bildung von Kalisalz so heiss, dass hier sich auch braunes Kupferoxyd bildet. Die aufgelöste Quantität des Oxyds ist in diesem Falle viel geringer als die durch Glühen erhaltene. 0,13 Gr. Kupferoxyd brauchen etwas mehr als 50 Gr. Kalihydrat, um aufgelöst zu werden. Die Auflösung wird durch Kochen nicht im mindesten getrübt, wird sogar noch klarer. Der Ueberschuss von Wasser schlägt nicht, wie Proust angiebt, das Kupferoxyd nieder. Und nicht blos das Kupferoxydhydrat, sondern selbst das geglühte Kupferoxyd löst sich durch fortdauerndes Kochen in Kali auf. Je mehr die Kaliauflösung concentrirt ist, desto leichter und mehr wird von Kupferoxyd aufgelöst.

Wenn man Kali in kupfernem Tiegel schmilzt und dasselbe vor dem Zutritte der Luft schützt, so bekommt man nach dem Abkühlen des Tiegels eine rothe Masse, die, durch Wasser zersetzt, Kupferoxydul als ein ziegelrothes Pulver giebt; es bleibt aber etwas von dem letzten in Kali aufgelöst. Das Kupferoxydul wird auch durch Kochen im Ueberschusse von Kali aufgelöst. Die Auflösung ist farblos, wird durch Schwefelwasserstoff braun und giebt, wenn sie gestanden hat, einen Niederschlag von Schwefelkupfer.

Auch das Eisenoxyd ist in Kali ein wenig auflöslich: 1) frisch bereitetes Eisenoxydhydrat wurde ungefähr eine Stunde lang in einer Platinschale mit Kaliauflösung gekocht; 2) man schmelzte bei der Glühhitze Kali in einem eisernen Tiegel und übergoss die geschmolzene und abgekühlte Masse mit Wasser. In beiden Fällen fand sich immer etwas Eisenoxyd aufgelöst. Die Auflösung war beinahe ganz farblos und hatte nur einen Stich ins Gelbliche. War geglühtes Eisenoxyd angewandt worden, so löste sich dieses nicht auf. Eben so wenig nahm eine verdünnte Kalilösung etwas frisch gefälltes Eisenoxydhydrat auf, so dass man zur Trennung der Thonerde von Eisen-

Digitized by Google

oxyd auch ohne Gefahr das frisch gefällte Gemenge beider mit verdünntem Kali behandeln kann.

Endlich glaubt man fast allgemein, dass das Silber durch Glühen und Schmelzen mit Kali nicht angegriffen werde. Aber wenn es auch besser widersteht als andere Metalle, so bedeutet diess nicht, dass das Silber ganz unangegriffen vom Kali bleibt. In der That hat Ch. gefunden, dass, wenn man in einem Tiegel von reinem Silber Kali ungefähr 10 Minuten lang schmilzt, man eine gelbliche geschmolzene Masse erhält, welche, abgekühlt mit Wasser übergegossen, ein schwarzes Pulver von Silberoxyd und metallischem Silber giebt; die Auflösung enthält aber keine Spur von dem Metalle. *(Journ. für prakt. Chem. XXVIII. p. 217—222.)*

Ueber die Eigenschaften der Hauptbestandtheile der Galle und ihrer wichtigsten Zersetzungsproducte von Berzelius (Fortsetzung).

Die Fellinsäure verbindet sich mit Salzbasen u. treibt Kohlens. aus kohlens. Alkali, wiewohl ihre Verwandtschaft nicht gross ist. Wird die Säure im Ueberschusse angewandt, so bekommt man mit Alkali ein so gesättigtes Salz, dass es in Auflösung nicht alkalisch reagirt, was aber geschieht, wenn man einen Tropfen davon auf Lakmuspapier eintrocknen lässt. Wird ein Strom Kohlensäuregas in die Lösung geleitet, so trübt sie sich, indem sich ein zweifach fellinsaures Salz abscheidet, welches sich lange suspendirt erhält. Die fellinsauren S. schmecken stark und rein bitter wie Galle, ohne die geringste Einmischung von süsslich, weder hintennach, wie Bilin, noch vorher, wie cholsaure Salze. Die Lösung von fellinsaurem Alkali schäumt wie Seifenwasser und kann, wie dieses, in grossen Blasen ausgeblasen werden. Beim Verdunsten der Lösung in der Wärme riecht sie schwach nach Galle.

Die Salze mit alkalischer Basis trocknen zu gummiähnlichen, gesprungenen, durchscheinenden Massen ein, die in Wasser und Alkohol leicht und in Aether unlöslich sind. Das Ammoniaksalz wird beim Verdunsten in der Wärme theilweise zersetzt, und löst sich nachher langsam in einer kleinen Menge Wassers, welche Lösung dann beim Verdünnen getrübt wird. Von vielem Wasser auf einmal wird das neutrale Salz aufgelöst, mit Zurücklassung des sauren in Gestalt einer weissen Belegung des Glases. Die zweifach fellinsauren Salze sind schwierig durch Filtrirung zu scheiden, und nach dem Waschen bilden sie weisse Pulver, die der Säure ähnlich aussehen. Mit Erden und Metalloxyden bildet sie im Allgemeinen in Wasser entweder schwer lösliche oder unlösliche Salze, welche sich in Alkohol lösen.

Das Barytsalz wird unmittelbar erhalten durch Behandlung der Säure mit Barytwasser, wobei sich anfangs ein zähes zweifach fellin-

Digitized by Google

saures Salz bildet und hernach, wenn die Säure gesättigt worden ist, eine weichere Masse, die allmälig zu Boden sinkt. Durch doppelte Zersetzung hervorgebracht, bildet es im Fällungsaugenblicke weisse käseähnliche Flocken, die sich bald zu einer weichen, pflasterähnlichen Masse vereinigen. Es ist wenig löslich in Wasser, aber darin nicht unlöslich. Die Lösung wird beim Vermischen mit einer Säure milchig und es dauert lange Zeit, bevor sich die Säure abscheidet und niedersinkt. In kochendem Wasser ist es löslicher und beim Erkalten setzt sich aus der Lösung das Aufgelöste in feinen klaren Tropfen auf der Innenseite des Glases ab. Dasselbe findet Statt, wenn die Lösung in der Wärme verdunstet wird. Das Salz ist leichtlöslich in Alkohol, nach dessen Verdunstung es durchscheinend und harzähnlich zurückbleibt. Leitet man Kohlensäuregas in die Alkohollösung, so fällt die Baryterde vollständig nieder und in der Lösung bleibt die Fellinsäure allein zurück. In Aether ist es unlöslich.

Das Kalksalz ist dem Barytsalze ähnlich und bildet eine klebende Masse, die in Wasser leichter löslich ist, als das Barytsalz. Das Talkerdesalz verhält sich eben so, aber es ist noch leichter löslich als das Kalksalz. Das Thonerdesalz (erhalten durch doppelte Zersetzung mit Chloraluminium) ist ein weisser, flockiger Niederschlag, der in Wasser ganz unlöslich ist. Das Zirkonerdesalz (dargestellt durch doppelte Zersetzung mit Chlorzirkonium) giebt eine geringe Opalisirung, aber es fällt nichts nieder, auch nicht nach 24 Stunden.

Das Manganoxydulsalz (gebildet mit Chlormangan) wird nach der Fällung wieder aufgelöst, das, was zuletzt einen permanenten Niederschlag bildet, ist eine zähe Masse. Das Zinkoxydsalz (erhalten mit Chlorzink) bildet einen flockigen, nicht klebenden Niederschlag, der in Wasser weniger löslich ist. Das Bleioxydsalz verhält sich ganz so wie das Barytsalz. Mit überschüssigem Bleioxyd bildet es eine durchscheinende Pflastermasse, die mit Alkohol eine Lösung giebt, welche alkalisch reagirt, und aus welcher das Bleioxyd nicht durch Barytwasser niederfällt. Das Kupferoxydsalz (gebildet mit Kupferchlorid) ist ein flockiger, blassgrüner, in Wasser unlöslicher Niederschlag. Das Quecksilberoxydsalz scheint löslich zu sein, weil eine Lösung von Quecksilberchlorid mit fellinsaurem Alkali keinen N. giebt, wiewohl die Flüssigkeit schwach opalisirend wird. Das Silberoxydsalz ist eine klebrige Verbindung, die in Wasser etwas und in Alkohol leicht löslich ist.

Die Prüfung ihrer Reinheit besteht darin, dass sie bei der Fällung nicht zusammenklebt und dass sie beim Trocknen nicht zu einer Masse erhärtet. In diesem Falle enthält sie fette Säuren oder mit Bilin gepaarte Säuren. Von Oelsäure wird sie am besten befreit, wenn man ihr neutrales Bleisalz mit Aether behandelt, welcher zweifach ölsaures Bleioxyd auflöst, mit Zurücklassung von basischem fellinsauren Bleioxyd. Von den gepaarten Säuren reinigt man sie durch Auflösung in kleineren Quantitäten Aether, welcher die Fellinsäure auflöst und die gepaarten Säuren in Gestalt eines Magmas zurücklässt.

Digitized by Google

Von Cholinsäure wird sie auf dieselbe Weise geschieden, so wie auch durch Fällung der Cholinsäure aus einem in Alkohol aufgelösten fellinsauren Salze mittels Chlorbaryum. Von Cholsäure und Fellansäure trennt man sie durch Behandlung mit verdünntem Barytwasser und Verdunstung, bis sich in der Wärme fellinsaurer Baryt absetzt, worauf man die Flüssigkeit erkalten lässt und die Auflösung von fellansaurem und cholsaurem Baryt abgiesst. Bei diesen Behandlungen findet es zuweilen Statt, dass die Säure sich färbt und gelblich wird. Es gelingt nie vollständig, diese Farbe wegzunehmen.

Wird die Fellinsäure mit Salzsäure von 1,13 spec. Gew. übergossen, so wird sie nach einer Weile durchsichtiger, sie backt zusammen, und wird sie ein Paar Stunden lang damit bei + 90° digerirt oder selbst damit gekocht, so schmilzt sie und färbt sich gewöhnlich gelblich. Die Salzsäure löst nichts auf, aber die Fellinsäure hat ihre Natur verändert und ist in Dyslysin verwandelt. Dieser Körper ist unlöslich in Wasser, kaustischem und kohlensaurem Alkali und wenig löslich in Alkohol. Kocht man ihn mit wasserfreiem Alkohol und filtrirt diesen kochend heiss ab, so wird er beim Erkalten milchig und es setzt sich darauf eine geringe Menge eines weissen Pulvers ab, von dem bei der freiwilligen Verdunstung noch mehr erhalten wird; das in Alkohol Ungelöste ist zu einer nach dem Erkalten weichen Kugel geschmolzen, die an der Luft nach dem Abdunsten des Alkohols weiss wird, Risse bekommt und sich dann leicht zu demselben weissen pulverförmigen Körper zerkleinern lässt. Dieser von der Fillinsäure so verschiedene Körper ist doch nichts anders, als ein Indifferenzzustand der Säure. Wird er kochend in einem Gemisch von Alkohol und Kalihydrat aufgelöst, die Lösung, nachdem sie völlig geschehen ist, mit ein wenig Wasser vermischt und der Alkohol daraus weggedunstet, so kann aus der rückständigen alkalischen Wasserlösung die Fellinsäure durch Salzsäure ausgefällt werden. Aber diese Fellinsäure ist nun mit ein wenig Cholsäure vermischt, welche sich daraus auf die gewöhnliche Weise mit Baryt und Alkohol abscheiden lässt.

Die Bilifellinsäure ist eine Verbindung von Bilin mit Fellins., eine wirklich gepaarte Säure, in deren Salz das Bilin als integrirender Bestandtheil mit eintritt. Die Bilifellinsäure wird aus frischer Galle erhalten, indem man die Lösung des Alkoholextracts derselben in Alkohol mit Bleiessig fällt, so lange sich dabei noch etwas abscheidet; dann wird die Flüssigkeit filtrirt, mit mehr Bleiessig versetzt, der Alkohol daraus bis zu einem gewissen Grade abdestillirt, und die rückständige Flüssigkeit mit Wasser ausgefällt. Der so erhaltene pflasterähnliche N. ist basisches bilifellinsaures Bleioxyd, das wieder in Alkohol aufgelöst wird. Diese Lösung wird durch Schwefelwasserstoff von Blei befreit, bis zur Trockne abdestillirt und der Rückstand durch Behandlung mit Aether von fetten Säuren und Eulysin befreit, wobei auch viele Fellinsäure mitfolgt. Die Bilinflüssigkeit, welche dann erhalten wird, zersetzt man mit geschlämmtem Bleioxyd, worauf sie reines bilifellinsaures Bleioxyd übrig lässt, wor-

Digitized by Google

aus die Säure dadurch erhalten wird, dass man es in Alkohol löst, dio Lösung mit Schwefelwasserstoff behandelt, und die filtrirte Lösung bis zur Trockne abdestillirt, wobei sie zurückbleibt in Gestalt einer durchscheinenden, gesprungenen, gummiähnlichen Masse, gewöhnlich von blassgelber Farbe, die ihr jedoch fremd ist. Sie röthet Lakmus papier, schmeckt bitter wie Galle, verhält sich bei der trocknen Destillation wie Bilin, löst sich leicht in Wasser und in Alkohol, wird durch Aether zersetzt in Fellinsäure, die sich auflöst, und in eine Verbindung von Bilin mit Bilifellinsäure, die ungelöst zurückbleibt.

Ist die Bilifellinsäure mehreren Behandlungen unterworfen gewesen, so lässt sie sich zuletzt nicht mehr klar im Wasser auflösen, und die Lösung wird bei weiterer Verdünnung noch milchiger. Dasselbe ist der Fall mit künstlich bereiteter Bilifellinsäure, entweder durch Auflösung der Fellinsäure in einer warmen Lösung von Bilin in Wasser oder in Alkohol, oder durch Vermischung von Bilin mit einem fellinsauren Salze, welches dann mit einer Säure gefällt wird. Diese Bilifellinsäure hat alle die Eigenschaften, welche die aus der Galle abgeschiedenen auszeichnen, so lange sie sich in Verbindung mit Basen, oder in einem mit Salzsäure oder Schwefelsäure vermischten W. befindet. Wird sie aber in Wasser gelöst, so giebt sie eine sehr milchige, trübe Flüssigkeit, die jedoch viele und grösstentheils in noch ungetrenntem Zustande befindliche Bilifellinsäure enthält. Diese Ungleichheit der auf verschiedenen Wegen erhaltenen Bilifellinsäuren scheint ihren Grund in einem Ueberschusse von Fellinsäure zu haben, indem die mit Salzsäure oder Schwefelsäure aus der Verbindung mit Alkali ausgefällte Bilifellinsäure, wobei die Mineralsäure einen Theil Bilin in der Lösung zurückhält, sich zwar vollkommen klar in wenig Wasser auflöst, aber die Lösung wird bei der Verdünnung milchig, wiewohl weniger als die der künstlichen.

(Fortsetzung folgt.)

Kleinere Mittheilungen.

Analyse eines Harnsteins. Rabenhorst hat einen Harnstein untersucht, der namentlich dadurch merkwürdig ist, dass er trotz seiner 1¹/₄ u. ³/₄ Zoll betragenden Dimensionen (er wog 3jjj, gr. xjj) durch die mittels Bougies etwas erweiterte Harnröhre von selbst abging. Er war äusserlich gelb, bräunlich und grau, wenig hart, innen grauweiss, mit einem erbsengrossen feinkörnigen Kerne, einer strahligen Substanz, und einer schwachen härtern Rinde versehen und enthielt in 100: 67,43 phosphorsaure Ammoniak-Magnesia, 21,62 kohlens. Kalk, 7,21 harns. Ammoniak, 2,3 Blasenoxyd, 1,02 Eisenoxyd, 0,42 Schleim und Verlust. (*Arch. der Ph. XXXIII. p.* 145—149.)

Arsenikhaltiges *Magisterium Bismuthi*. Meurer fand, dass das aus arsenikhaltigem kauflichem Wismuthmetall durch Auflösung in Salpeters. u. s. w. dargestellte *Mag. Bismuthi* stets Arsenik enthält und selbst dann noch, wenn man die mit verdünnter Schwefels. versetzte salpeters. Wismuthauflösung

Digitized by Google

z. Th. durch Schwefelwasserstoff fällte, den Niederschlag wieder in Salpetersäure löste u. s. w. (wobei jedoch wahrscheinlich das Arsen nicht vollständig zu Arseniks. oxydirt war). Dagegen erhält man ein arsenikfreies Präparat, wenn man das rohe Metall auflöst, durch Schwefelwasserstoff fällt und das Schwefelwismuth durch Schmelzen mit kohlens. Kali reducirt. (*Arch. der Ph. XXXIII. p*, 153–156.)

Janssen's *Liq. ferri acetici*, welcher bekanntlich vor der Klaproth'schen Tinctur sich durch constante Zusammensetzung u. Neutralität auszeichnet, hat nach Jonas den Uebelstand, dass er nur für sich gegeben werden kann, indem er bei Vermischung mit wässrigen Flüssigkeiten — auch schon durch längeres Stehen — trübe wird und sich zersetzt. (*Arch. der Pharm. XXXIII. p.* 157.)

Darstellung von Morphium. Herzog bemerkt, dass die Anwendung des Aetzkalks bei Darstellung des Morphiums nach Mohr zwar neben der Auflöslichkeit des Morphiums auch die Entfärbung der Flüssigkeit darbiete, letztere jedoch nicht immer vollständig bei der ersten Operation. Da aber die Bildung von kohlensaurem Kalk bei dem Erhitzen und Filtriren der Flüssigkeit nicht zu vermeiden ist, so entsteht dadurch immer ein Verlust an Morphium, indem der kohlensaure Kalk etwas mit niederreisst. Um nun diesem Uebelstande möglichst zu entgehen, löste H. zum zweiten Male das Morphium in verdünnter Kalilauge bei gewöhnlicher Temperatur auf, schüttelte die Flüssigkeit mit Thierkohle öfters durch, und wusch, nach fast völlig eingetretener Entfärbung, die auf ein Filtrum gebrachte Kohle mit kaltem destillirtem Wasser so lange aus, bis keine Reaction auf Pflanzenpigmente mehr wahrzunehmen war. — Zu der nicht zu concentrirten kochenden Flüssigkeit wurde nun eine heisse concentrirte Auflösung von Salmiak zugegossen, umgerührt und ruhig hingestellt, wobei das Morphium in schönen, grossen farblosen Krystallen anschoss. Nimmt man gerade nur so viel Kalilauge, als zur Auflösung des Morphiums hinreicht, und lässt die Flüssigkeit nach dem Zusatze von Salmiak einige Tage nur leicht bedeckt an der Luft stehen, um das von der Flüssigkeit noch absorbirte Ammoniakgas zu verflüchtigen, so erleidet man keinen Verlust an Morphium. (*Arch. der Pharm. XXXIII. pag.* 158.)

Berichtigung, die Beryllerde betreffend. Auf das Ersuchen des Herrn Grafen Schaffgotsch bemerkt die Redaction sehr gern, dass eine irrthümliche Verwechselung mit der bekannten Arbeit des Herrn Grafen über das Verhalten der Beryllerde zu Kalilauge, die Ursache gewesen ist, dass wir ihm die erste Empfehlung der Kalilauge zu Trennung der Beryllerde vom Eisenoxyd (S. 208 dieses Jahrgangs) zugeschrieben haben; während in der That eine solche Empfehlung vom Herrn Verf. weder ausgegangen, noch von demselben überhaupt bei jener Gelegenheit über diese analytische Methode gesprochen worden ist.

Luftentwicklung in der Urinblase ist von M'Dermot beobachtet, das Gas aber nicht analysirt worden; es entwichen nach dem Uriniren allemal unter vorgängigen Schmerzen und meist sehr üblem Geruche des Harns förmliche *Flatus* aus der Harnröhre. (*Dubl. Journ. XXIII. p.* 80.)

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Hirschfeld.**

Digitized by Google

Pharmaceutisches Central Blatt.

13. Mai 1843. № 20.

Redaction: Dr. A. Weinlig.

INHALT. Ueber die Analyse der Ochsengalle, von BERZELIUS (Beschluss). — Ueber THIERRY's Guajaksäure, von JAHN. — Analyse des Guajakharzes, von JAHN. — Ueber die Eigenschaften der Hauptbestandtheile der Galle und ihrer wichtigsten Zersetzungsproducte, von BERZELIUS (Fortsetzung).

KL. MITTH. Eigenthümlichkeit des Runkelrübenzuckers. — Harn im Typhus nach ALDRIDGE. — BIRD, über den Harn. — Spec. Gew. des Morgen- u. Abend-Urins, nach BIRD.

Ueber die Analyse der Ochsengalle, von BERZELIUS (Beschluss).

2. ***Bilis bubula spissata*** aus einer Apotheke. Sie hatte die Consistenz von Honig und einen ammoniakalischen Geruch nach Galle. Sie wurde weiter eingetrocknet, dann mit wasserfreiem Alkohol ausgezogen, und das, was dieser daraus auszog, nach der Entfernung des Alkohols zur Untersuchung angewandt. Die Lösung des Alkoholextracts in Wasser wurde sogleich durch Salzsäure gefällt; es entstand ein grünlicher, pflasterähnlicher Niederschlag und eine farblose, saure, wenig bittere Mutterlauge, deren Bilingehalt nicht untersucht wurde. Der pflasterähnliche Niederschlag wurde in kaustischem Ammoniak aufgelöst, die Auflösung mit vielem Wasser verdünnt und gekocht; dabei entstand ein Niederschlag, welcher allmälig zunahm und welcher bei der Kochhitze der Flüssigkeit nicht schmolz. Das Kochen wurde fortgesetzt unter Ersetzung des wegdunstenden W., so lange sich der Niederschlag zu vermehren schien. Der abgeschiedene graugrüne Niederschlag wurde gewaschen, in kohlensaurem Natron aufgelöst, mit Salzsäure wieder ausgefällt, mit kleinen Quantitäten Aether behandelt, so lange sich dieser noch grün färbte, in Alkali aufgelöst und diese Lösung mit Salzsäure versetzt, wodurch ein farbloser Niederschlag entstand, der Cholansäure war. Die Lösung in kaustischem Ammoniak, welche gekocht worden war, wurde mit Salzsäure gefällt; es entstand eine pflasterähnliche Masse, die abwechselnd

Digitized by Google

mit Aether und Bleioxyd behandelt wurde, nach der oben angeführten Methode. In der Aetherlösung bildeten sich, nachdem sie ein Paar Tage gestanden hatte, einige wenige Krystalle von Cholsäure, die abgeschieden wurden, worauf die Aetherlösung nach ihrer Abdestillirung mit Barytwasser sehr viele Fellansäure lieferte, weniger Fellinsäure und wenig Cholinsäure verunreinigt mit Cholansäure. Die Bilinflüssigkeit gab mit Bleioxyd ein fast farbloses Bilin, und die pflasterähnliche Bleioxydverbindung liess mit Alkohol und darauf mit kohlensaurem Natron Bilifellansäure, Bilifellinsäure und sehr wenig Bilicholinsäure ausziehen, die auf die bereits angeführte Weise behandelt wurde.

Bei dieser Untersuchung zeigte sich also, dass das Bilin einem grossen Theile nach in der Galle verschwunden war, dass darin viele Fellansäure aufgetreten ist, dass sich die Cholinsäure bedeutend vermindert hat und dass statt ihrer Cholansäure entstanden ist.

3. Alte Galle, die im frischen Zustande nicht abgeraucht worden war. Man hatte in einem Fleischerhause Galle aus zerrissenen Gallenblasen gesammelt, um sie für Käufer aufzubewahren. Der Vorrath war vor 2 Wochen zu sammeln angefangen. Es war im Monat Mai, wo die Temperatur gewöhnlich nicht + 16° übersteigt. Die Farbe der Galle war in braun übergegangen; sie roch faulig und ammoniakalisch. Sie wurde verdunstet und im Wasserbade erhalten, bis ihr fauler und ammoniakalischer Geruch verschwunden war. Die trockne Masse wurde mit wasserfreiem Alkohol extrahirt und die erhaltene Alkohollösung mit essigsaurem Bleioxyd behandelt.

Das neutrale Bleioxydsalz gab einen anfänglich wieder verschwindenden Niederschlag, welcher dann bleibend wurde und nach dem Waschen und Trocknen blass graugelb war. Er wurde in Alkohol mit Schwefelwasserstoff zersetzt, worauf der Alkohol fast nur fette Säuren enthielt, von denen aus dem Schwefelblei durch Kochen mit Alkohol noch mehr erhalten wurde. Margarinsäure und Talgsäure schossen bei der freiwilligen Verdunstung farblos an, worauf eine gelbe Mutterlauge übrig blieb, die Oelsäure und Cholinsäure enthielt.

Die mit Bleizuckerlösung ausgefällte Alkohollösung wurde nun mit Bleiessig gefällt, der Niederschlag löste sich wieder auf, daher wurde Bleiessig im Ueberschusse zugesetzt und die Flüssigkeit 12 Stunden lang in Ruhe gelassen, während welcher sich ein geringer, pflasterähnlicher, halbdurchscheinender, gelblicher Niederschlag abgesetzt hatte. Dieser Niederschlag wurde abgeschieden, abgewaschen, unter Alkohol durch Schwefelwasserstoff zersetzt, der Alkohol abdestillirt und der Rückstand mit Aether behandelt, welcher fette Säuren auszog und eine Portion von der in den indifferenten Zustand übergegangenen Masse (Eulysin).

Der Aether liess ein braunes Liquidum zurück, welches in Wasser unlöslich war und an das Wasser kein Bilin abtrat, sich aber in verdünntem Ammoniak auflöste; aus dieser Lösung fällte Chlorbarium ein klebriges Barytsalz, und aus der ausgefällten Lösung schied Salz-

Digitized by Google

säure eine zusammenklebende Säure ab. Beide scheinen mit Bilin gepaarte Säuren gewesen zu sein, von der Art, welche durch Aether nicht zersetzt werden, weil die Säure darin zu wenig löslich ist. Die Quantität war nicht so gross, dass Versuche zur Erforschung ihrer Natur mit der Hoffnung eines gewünschten Erfolgs damit angestellt werden konnten.

Die mit Bleiessig im Ueberschusse vermischte Alkoholflüssigkeit wurde bis auf ein geringeres Volum abgedunstet, mit vielem warmen Wasser vermischt, wobei eine pflasterähnliche Bleiverbindung niederfiel. Dann wurde sie bis zur Entfernung des Alkohols verdunstet, nach dem Erkalten abgegossen und die Pflastermasse mehrere Male mit kochendem Wasser geknetet, um daraus alles essigsaure Bleioxyd auszuziehen. Die Lösung in Wasser wurde bis zur Trockne abgeraucht, worauf wasserfreier Alkohol aus dem Rückstande eine sehr geringe Quantität Bilin, welches essigsaures Natron enthielt, auszog. Das in Alkohol unlösliche enthielt so viel basisches und neutrales essigsaures Bleioxyd, kohlensaures Bleioxyd u. s. w., dass ich es nicht für der Mühe werth hielt, dasselbe weiteren Prüfungen zu unterwerfen.

Der pflasterähnliche Bleiniederschlag wurde mit kohlensaurem Natron zersetzt und die Natronlösung mit Schwefelsäure gefällt; dabei entstand ein in Wasser ganz unlöslicher pflasterähnlicher Niederschlag, so dass also diese Galle hierin von frischer abweicht. Die saure, filtrirte und nach der vorhin angegebenen Methode mit kohlensaurem Kalk und Bleioxyd behandelte Flüssigkeit gab ein ziemlich farbloses und reines Bilin in nicht so geringer Quantität.

Die gefällte klebrige Masse wurde mit Aether behandelt, welcher davon einen grösseren Theil auflöste, mit Zurücklassung von sehr wenig Bilinflüssigkeit, und ausserdem ein halbflüssiges, in Wasser unlösliches Magma von derselben Natur, wie weiter unten angeführt werden wird. Nach Abdestillirung der Aetherlösung blieb eine hellgelbe in kohlensaurem Natron vollkommen lösliche Masse zurück. Diese Natronlösung wurde zu wiederholten Malen mit Aether behandelt, der sich im Anfange damit gelblich färbte. Nach Abdestillirung des Aethers blieb ein ölähnlicher Körper zurück, welcher auf Wasser schwamm, nicht fettig, sondern weich, klebend und in Alkohol leicht löslich war. Er war ein Gemisch von Elain und Eulysin, die sich nicht anders scheiden lassen, als durch Behandlung mit kaustischem Kali in Alkohol und Scheidung der Säuren auf die vorhin angeführte Weise mit Aether und mit Barytwasser.

Durch Zersetzung der Natronlösung, nach Abdunstung des davon eingesogenen Aethers, mit Schwefelsäure wurden in der sauren Flüssigkeit Bilin und eine gefällte pflasterähnliche Säure erhalten, die in Wasser unlöslich war. Sie wurde wie vorher mit Aether behandelt. Die beiden ersten Aetherportionen lösten einen Theil davon auf, während sowohl Tropfen von in Wasser aufgelöstem Bilin niederflossen, als auch ein darin nicht lösliches Magma sich auf dem Boden ansammelte. Als die dritte Aetherportion aufgegossen und 24 Stunden lang damit in Berührung gelassen worden war, hatte sich das Magma

Digitized by Google

in eine voluminöse, schneeweisse, blättrige Krystallisation von Cholsäure verwandelt, zwischen deren Blättern die Bilinflüssigkeit eingesogen war. Der Aether wurde abgegossen und die Cholsäure gewaschen, anfangs mit Aether zur Entfernung der Aetherlösung und darauf mit Wasser zur Abscheidung der Bilinflüssigkeit. Dabei blieb ein bedeutendes Volum von Cholsäure in feinen Krystallblättern übrig.

Der Rückstand von der Abdestillirung des Aethers wurde in kohlensaurem Natron aufgelöst und aufs Neue mit Aether behandelt, der aber dieses Mal wenig oder nichts auszog. Beim Ausfällen der Verbindung mit Natron durch Schwefelsäure schied sich eine klebrige S. ab, und aus der sauren Flüssigkeit setzten sich auf der Innenseite des Glases einige Krystalle von Cholsäure ab. Die weiche, klebrige Säure wurde wiederholt mit kleinen Quantitäten Aether behandelt und jede für sich abdestillirt. Der erste Auszug liess einen Rückstand, der fast nur Fellansäure und Fellinsäure war, vermischt mit ein wenig Cholsäure, der zweite enthielt etwas von der klebenden Säure, der dritte klebte bei der Ausfällung aus dem Alkali ganz zusammen. Das in Aether Ungelöste gab bei der Behandlung mit Barytwasser ein lösliches Barytsalz von derselben Säure und ungelösten cholinsauren Baryt.

Als die Natronlösung dieser klebrigen Säure mit Schwefelsäure behandelt wurde, bekam man jedes Mal in der sauren Flüssigkeit darstellbares Bilin, und bei der Auflösung der Säure in Barytwasser nahm dieses cholsauren Baryt und das Barytsalz der mit Bilin gepaarten S. auf, mit Zurücklassung von cholinsaurem Baryt. Hieraus dürfte also geschlossen werden können, dass diese klebende, in Aether schwerlösliche Säure ein Gemisch von Bilicholsäure und Bilicholinsäure ist. Ob da noch eine, in Aether weniger lösliche mehr vorhanden ist, kann B. nicht entscheiden.

Die von den Krystallen der Cholsäure filtrirte Bilinflüssigkeit wurde mit ihrem Waschwasser auf die gewöhnliche Weise mit geschlämmtem Bleioxyd behandelt, wobei ein pflasterähnlicher Bleiniederschlag erhalten wurde und Bilin, welches mit wasserfreiem Alkohol geschieden wurde, mit Zurücklassung einer nicht ganz unbedeutenden Menge von dem weissen, in wasserfreiem Alkohol unlöslichen Stoffe.

Die Pflastermasse, behandelt mit kohlensaurem Natron, ausgefällt mit Schwefelsäure und übergossen mit Aether, gab eine Bilinflüssigkeit, eine neue Portion krystallisirter Cholsäure und Fellansäure, so wie Fellinsäure. Als das aus dieser Bilinflüssigkeit ausgefällte pflasterähnliche Bleisalz aufs Neue einer ähnlichen Behandlung unterworfen wurde, wurden nur Spuren von krystallisirter Cholsäure erhalten, sehr wenig Bilinflüssigkeit, und das in Aether Ungelöste bestand grösstentheils aus der vorhin bemerkten klebenden Säure, die sich leicht in Barytwasser auflöste.

Das allgemeine Resultat, wozu diese Untersuchung führt, besteht darin, dass ein grosser Theil Bilin der flüssigen Galle in Ammoniak und Cholsäure verwandelt worden ist, dass sich Fellansäure darin gebildet hat, dass noch Fellinsäure und Cholinsäure darin übrig geblie-

Digitized by Google

ben waren, aber ob in unveränderter Quantität oder nicht, kann B. nicht entscheiden. Spuren von Cholansäure und von Taurin waren nicht vorhanden. Bilifulvin schien zerstört worden zu sein, so wie auch das gelbfärbende in Alkohol lösliche Extract, weil alle Producte hieraus farblos oder wenig gefärbt erhalten wurden.

4. Eine Lösung von frischer Galle in wasserfreiem Alkohol, befreit von Basen und von Schwefelsäure, analysirt nach neunmonatlicher Aufbewahrung. Eine Analyse von frischer Galle musste wegen eingetretener Hindernisse unterbrochen werden, nachdem die Behandlung mit Baryt und mit Schwefelsäure damit vorgenommen worden war. Die Flüssigkeit wurde in ein Aufbewahrungsgefäss filtrirt durch ein Filtrum, welches zu $^2/_3$ mit feuchtem kohlensauren Bleioxyd gefüllt war, welches nachher mit Alkohol ausgewaschen wurde. Die so erhaltene Lösung blieb dann von den letzten Tagen des Monats Juni an bis zu den ersten Tagen des Aprils im nächstfolgenden Jahre stehen. Das Zimmer war während der Zeit in einer für Wohnungszimmer gewöhnlichen Temperatur erhalten worden. Sie wurde nun der Fortsetzung der zuerst beschriebenen umständlichen Methode unterworfen, wobei sich bald zeigte, dass sie während der Zeit Veränderungen erlitten hatte. Sie enthielt Taurin und Fellansäure und dazu noch ganz unzweideutige Spuren von Cholsäure. Der Alkohol hatte sie also nicht gegen eine fortschreitende Veränderung geschützt. *(Ann. der Chem. u. Pharm. XLIII. p. 6—36.)*

Ueber Thierry's Guajaksäure, von Jahn.

Aus der Untersuchung des Verf. ergiebt sich evident, dass die sogenannte Guajaksäure nichts als eine durch hartnäckig anhängendes ätherisches Oel und Harz verunreinigte Benzoësäure ist. Die Ausbeute war in allen Versuchen des Verf. sehr gering, nämlich aus 1 *U.* Harz nur $^1/_2$ — 1 Drachme unreine warzige Säure und etwa $^1/_2$ Gr. sublimirte und in Nadeln krystallisirte Säure, man mochte nun nach Thierry arbeiten oder das Harz mit Wasser kochen, das Decoct mit Barytwasser sättigen und dann mit Schwefels. und Aether behandeln; mit Alkohol nach Thierry war sogar die Ausbeute etwas grösser. Indessen mag auch das Guajakharz nicht immer gleich reich an diesem Bestandtheile sein. Die Eigenschaften des rohen sowohl, als des sublimirten Products sind nun folgende:

Der rohe Rückstand aus dem Aether ist gelblichbraun, mitunter etwas grünlichgelb, und es sind deutlich in einer extractiven gleichförmig gefärbten Masse einzelne krümliche oder warzenförmige Krystalle von weisslicher Farbe zu erkennen. Löst man denselben, ohne ihn von den Krystallen zu trennen, in heissem Wasser und filtrirt ihn, so reagirt, wenn auch der Geschmack nur wenig sauer, dagegen aromatisch und scharf befunden wird, die schwach gelb gefärbte Auflö-

Digitized by Google

sung deutlich und stark sauer, und mit etwas Ammoniak oder mit Natronlauge neutralisirt, wovon aber immer nur sehr wenig nöthig ist, und wodurch sich die Flüssigkeit aufklärt u. stärker gelb oder bräunlich-gelb gefärbt wird, liefert sie mit Eisenchlorid (in der zur Prüfung auf Benzoësäure vorgeschriebenen Weise mit etwas Ammoniak vermischt und klar filtrirt) einen braun gefärbten, mit schwefelsaurem Kupferoxyd einen schmutzig-grünen, mit salpetersaurem Silberoxyd einen gelblich-weissen in kurzer Zeit schwarz werdenden, mit salpetersaurem Quecksilberoxydul einen gelblich-weissen, am Lichte nach längerer Zeit ebenfalls schwärzlich werdenden und mit essigsaurem Bleioxyd einen pulverigen weissen völlig in *Acetum concentratum* löslichen Niederschlag.

Die durch Sublimation erlangten Krystalle bestehen in kleinen Nadeln und Spiesschen; sie sind ganz von gleicher Natur mit denen, welche J. früher beschrieb und für Benzoësäure erklärte, mit welcher eine Spur eines flüchtigen anderen Stoffes verbunden sei. Dieser giebt sich besonders durch die gelbe Färbung, welche er sogleich durch Ammoniak erleidet, wenn dieses im Ueberschusse zugefügt wird, zu erkennen. Dieser flüchtige Körper besteht in einem Oele, hervorgegangen durch Zersetzung eines eigenthümlichen Harzes, welches im Guajak enthalten ist, welches sich aber selbst nach einiger Berührung mit der Luft wieder in Harz verwandelt und dann diese gelbliche Färbung durch Alkalien erleidet, gleichwie das ursprüngliche Harz, aus welchem es entstanden ist. Auch in dem Guajakholze muss dieses flüssige Oel oder vielmehr das Harz, welches dasselbe liefert, enthalten sein. Diese Beimischung ist aber einzig die Ursache folgender Abweichungen, welche die Säure des Guajaks gegen Benzoësäure bietet:

Die reine sublimirte Benzoësäure schmilzt vor dem Verflüchtigen ohne Färbung, und erstarrt beim Erkalten schnell wieder zu Nadeln. — Die sublimirte Säure des Guajaks schmilzt eben so und zwar (soweit diess ohne Anwendung eines Thermometers beobachtet werden kann) bei gleicher Temperatur. Die Säure färbt sich dabei bräunlich und entwickelt einen eigenthümlichen Geruch von brenzlichem Oel. Erstarrt ebenfalls wieder zu Nadeln.

Zur Auflösung von ¼ Gran Benzoësäure waren 4 Tropfen Alkohol nöthig. Auf Zusatz von 3 Tropfen Wasser zu dieser Solution schied sich die Säure sogleich und so vollständig aus, dass die ganze Mischung erstarrte. — Eben so viel Säure des Guajaks forderte sechs Tropfen Weingeist u. musste dabei erwärmt werden; die Säure schied sich auf Wasserzusatz nicht sofort aus, selbst als eine grössere Menge von Wasser zugegeben wurde. Erst alsdann, als einige Zeit zur Verflüchtigung des Weingeistes gekocht und die Auflösung noch eine Zeit lang an einem kalten Orte sich selbst überlassen worden war, fing die Ausscheidung der Säure an, aber in drüsigen und warzigen Krystallen, welche ebenfalls die Flüssigkeit zuletzt ganz erfüllten und ein Erstarren der Mischung herbei führten.

24 Tropfen Wasser lösten ¼ Gr. Benzoës. noch nicht auf, wurde

Digitized by Google

die Flüssigkeit aber erhitzt, so verschwand die Säure im Augenblicke des Aufkochens. Nach dem Erkalten schied sich die Säure in federartigen Krystallen wieder aus. — Die Säure des Guajaks verhält sich eben so, braucht eben so viel Wasser zur Auflösung (deshalb ist die Säure keine Zimmtsäure, welche schwerer löslich in Wasser ist). Die Säure bedarf zur Auskrystallisation viel längere Zeit, sie schiesst dabei, selbst wenn öfters umkrystallisirt wird, jederzeit in büschelförmig angesetzten Nadeln an, (wodurch sie sich ebenfalls schon von Zimmtsäure unterscheidet, welche nicht in Nadeln, sondern in Tafeln und Blättern krystallisirt).

Mit concentrirter Schwefelsäure übergossen erfolgte farblose Auflösung der Benzoësäure; auf Zusatz von Wasser schied sich die Säure sogleich farblos wieder aus. — Eben so trat vollkommene Auflösung der Säure des Guajaks ein, aber zugleich mit violettrother Färbung. Auf Zusatz von wenig Wasser krystallisirte die Säure in etwas röthlich gefärbten Krystallen, wie es schien, unter einigem Verluste des ursprünglichen Gewichts, wieder aus.

Mit verdünnter Salpetersäure übergossen, welche zur Entfernung der salpetrigen Säure zuvor aufgekocht worden war, löste sich die Benzoësäure beim Erhitzen farblos auf und wurde beim Erkalten farblos wieder abgeschieden, ohne Veränderung der Krystallform. — Die Krystalle der Guajaksäure färbten sich sogleich gelb und lösten sich auf, als die Säure noch warm darüber gegossen wurde. Die etwas dickliche und braungefärbte Flüssigkeit entfärbte sich beim Erhitzen mehr und blieb nur wenig gelb gefärbt zurück, als einige Zeit gekocht worden war. Aus der sauren Auflösung fiel selbst nach längerer Zeit nichts nieder, auch krystallisirte nichts heraus, eben so wenig war während der Erhitzung Bittermandelgeruch zu bemerken.

Schwefelsaures Kupferoxyd bringt in der Auflösung der Benzoësäure blauweisse Fällung, in der Säure des Guajaks aber einen grünlich-weissen Niederschlag hervor.

Salpetersaures Silberoxyd bewirkt einen weissen käsigen Niederschlag in der Lösung der Benzoësäure, welcher noch nach längerer Zeit weiss bleibt, selbst beim Erhitzen einen weisslichen Niederschlag in der Lösung der Guajaksäure, der beim Erwärmen sogleich schwarz wird.

Neutrales essigsaures Bleioxyd bewirkt einen weissen pulvrigen Niederschlag der Benzoësäure, der völlig in *Acet. concentr.* löslich ist. Einen gelblich-weissen pulverigen Niederschlag mit der Guajaksäure, ebenfalls völlig in *Acet. concentr.* löslich.

Salpetersaures Quecksilberoxydul erregt einen weissen käsigen starken Niederschlag in der Lösung der Benzoësäure. Die Säure des Guajaks verhält sich eben so; es konnte keine Ausscheidung von reducirtem Quecksilber, wie an der mit Harz noch mehr verunreinigten Säure wahrgenommen werden.

Wenn man die ätherischen, zur Erlangung reiner Guajaksäure einer noch folgenden Sublimation zu unterwerfenden Auszüge mit Wasser übergiesst, so findet man zunächst, dass kaltes Wasser

Digitized by Google

weder auf die Krystalle, noch auf ihre Umhüllung zu wirken im Stande ist. Wendet man nun Wärme an, so bleibt eine harzige Substanz ungelöst, aber es löst sich stets mit den Krystallen ein Theil des Harzes zu einer gelblichen in der Wärme klaren Flüssigkeit auf, welche sich aber weisslich trübt und unter Bildung von einer geringen Menge neuer Krystalle einen Harzabsatz macht, so dass, wenn man auch oft umkrystallisirt, diese Trübung der Flüssigkeit beim Erkalten nicht aufhört, und man sieht, dass man auf diesem Wege zu einer Trennung beider Substanzen nicht gelangen kann, wenn man die Krystalle, von welchen doch immer ein Theil in dem Wasser gelöst bleibt, nicht verlieren will.

Wenn man nun auf der andern Seite den bei zwei- und dreimaliger Behandlung mit warmem Wasser verbleibenden Harzrückstand, dessen Menge sich aber immer mehr bei dieser Behandlung verringert und woraus hervor geht, dass das Harz in warmem Wasser zum Theil löslich ist, fortwährend mit heissem Wasser erschöpft, so bleibt zuletzt ein mehr bräunliches, jedenfalls durch die Einwirkung der Luft schon etwas höher oxydirtes Harz ungelöst. Dieses löst sich nur in Alkohol, aber vermischt man diese Lösung mit heissem Wasser, so bleibt sie ungetrübt, zum Beweise, dass auch dieses Harz darin löslich ist, und es reagirt sowohl diese Lösung, wie alle vorhergehenden durch blosses Wasser erlangten (in welchen schon längst die beobachtete krystallisirte Säure nicht mehr enthalten sein kann) deutlich sauer durch Röthung des Lakmus. Auch überzeugte man sich, dass schon durch eine mit W. gemischte gewöhnliche Guajaktinctur Lakmuspapier deutlich geröthet werde.

Die alkoholische Lösung des vorhin erwähnten Harzes schmeckt angenehm aromatisch, aber dabei scharf und stechend, nicht gerade kratzend. Sie kann mit verdünnter Schwefelsäure heiss vermischt werden, ohne dass ein Niederschlag entsteht*. Das Harz selbst, wie es nach Verflüchtigung seiner Lösung in Weingeist zurückbleibt, sieht braungelb aus, ist nicht gerade hart, sondern bleibt immer mehr oder weniger weich. Es löst sich nicht allein im Salmiakgeist und diese Lösung lässt sich kochen, ohne dass ein Niederschlag entsteht, sondern es löst sich auch in ätzendem und kohlensaurem Kali, und alle diese Lösungen nehmen eine gelbliche Farbe an, welche verschwindet, wenn das Alkali mit einer Säure neutralisirt wird. Das Harz löst sich auch in Terpentinöl und bleibt bei Verflüchtigung des Oels farblos zurück. Es wird auch von concentrirter Schwefelsäure mit prächtig purpurrother Farbe aufgelöst, und durch Wasser in violetten Flokken daraus wieder gefällt.

* Kocht man das Harz selbst lange mit Salpetersäure, in welcher es sich mit goldgelber Farbe löst, welche bei längerem Kochen immer blasser wird, so erhält man keine Oxalsäure, wodurch, sowie durch die Löslichkeit in Aether, aber auch durch die Nichtfällung durch Säure sich zu erkennen giebt, dass diess Harz nicht etwa Trommsdorff's Guajacin ist.

Digitized by Google

Bei längerem Stehen einer Flüssigkeit, die von dem ersterwähnten in heissem Wasser ohne Beihülfe von Weingeist schon löslichen Harze getrübt ist, an der Luft, bildet sich auf der Oberfläche derselben eine Haut; wird diese Flüssigkeit abgegossen und die in derselben gebildeten Absätze der Luft preis gegeben, so löst sich diess früher auflösliche Harz nun nicht mehr in dem ursprünglichen Verhältnisse in heissem Wasser. Tropft man ein wenig rauchende Salpetersäure in die Abdampfschalen, in welchen sich beide Harze aus ihren resp. Lösungen an die Wände abgesetzt haben, oder hält man auch nur einen mit dieser Säure benetzten Glasstab in dieselben, so wird das in Wasser lösliche Harz in solcher Weise gefärbt, dass sogleich die Wände des Gefässes grün anlaufen, während diess beim andern Harze nicht, oder doch wenigstens nicht in gleichem Grade beobachtet werden konnte.

Die Auflösung dieses Harzes nun entwickelt, wenn sie verdunstet wird, besonders gegen das Ende, nachdem fast aller Weingeist verdampft ist, gerade den eigenthümlichen storax- oder vanilleähnlichen Geruch, der an dem Guajakholzextracte am stärksten hervortritt. Wird das Holz noch weiter erhitzt, so entwickeln sich unter theilweiser Zersetzung desselben, indem es sich bräunt, aufbläht und spröde wird, stechendriechende, aber immer noch von dem eigenthümlichen Geruche begleitete Dämpfe, die sich, wenn der Versuch im geschlossenen Raume geschieht, zu brenzlichem Oel verdichten, welches aber, wie Jahn schon oben erwähnte, selbst wieder an der Luft (theilweise schon während des Erkaltens) erhärtet und sich zu einem, dem Harze, woraus es entstanden, in vielen Stücken ähnlichen Körper verwandelt. Es besitzt wenigstens die Eigenschaft, von Schwefelsäure mit rother Farbe gelöst, theilweise auch von kochendem Wasser aufgenommen zu werden und in dieser Auflösung Lakmus zu röthen, mit Alkalien klare gelbgefärbte Flüssigkeiten zu bilden, die durch salpetersaures Silber gerade so wie das erwähnte Harz afficirt werden, wovon J. noch sprechen wird. Es ist diess Oel oder das daraus wiederum gebildete Harz auch der Begleiter der aus dem Guajak gewonnenen sublimirten Säure und bedingt deren eigenthümliche Reactionen.

Fügt man nämlich einer durch heisses Wasser bewirkten Auflösung des erwähnten Harzes, so lange es darin noch löslich ist, salpetersaures Silber hinzu, so verändert sich die Farbe der Auflösung schnell in Schwarz, doch ohne dass selbst nach Zufügung von Ammoniak ein Niederschlag entsteht; giebt man aber noch eine Auflösung von benzoësaurem Natron oder Ammoniak zu dieser Harzlösung hinzu, so erhält man durch das erwähnte Reagens gerade den anfangs weisslichen, später dunkel- und schwarzwerdenden und durch schwefelsaures Kupfer den schmutzig-grünen Niederschlag, wie sie die mit Ammoniak neutralisirte Auflösung der Säure des Guajaks liefert. Wird zugleich mit diesem Harze reine Benzoësäure in heissem Wasser gelöst, so erfordert die Auskrystallisation der Säure wie die der Säure des Guajaks eine ungleich längere Zeit. Die Krystalle haben bei einem gewissen Grade der Vermischung gerade die beschriebene war-

Digitized by Google

zige Gestalt, und in einer sehr verdünnten Harzauflösung wachsen die Krystalle der hineingebrachten Benzoësäure in derselben büschelförmigen Gestalt hervor. Die gesammelten Krystalle werden durch concentrirte Schwefelsäure eben so violettroth, wie die Säure des Guajaks gefärbt. *(Arch. der Pharm. XXXIII. pag.* 257—269.)

Analyse des Guajakharzes, von Jahn.

Behandelt man gepulvertes käufliches Guajakharz mit Aether bis zur Erschöpfung, bei welcher Operation der Aether aus einem Loth Guajak, 3 Quentchen 5 Gran aufnimmt, und verdunstet man die Auflösung bis zur Verflüchtigung des Aethers, so hat man unter dem Rückstande schon zwei Harze, von welchen das eine, welches die geringere Menge ausmacht, sich bei Digestion mit Ammoniak in diesem leicht auflöst, während der andere grössere Theil in Ammoniak bei weitem schwerer löslich ist. Der nach fünf- bis sechsmaliger Behandlung des ätherischen Auszugs mit Ammoniak unlöslich bleibende Theil beträgt bis zum Verdunsten des Ammoniaks und der wässerigen Feuchtigkeit erhitzt, 2 Quentchen 20 Gran. Es konnte in demselben kein Rückhalt von Ammoniak, welches in chemischer Verbindung mit dem Harze geblieben wäre, wahrgenommen werden. Es sind also 45 Gran des im Aether löslichen Theils des Guajaks auch wieder in Ammoniak leicht löslich.

Die erhaltene grünlich-gelb gefärbte Auflösung des in Ammoniak leicht löslichen Harzes lässt sich ohne Trübung mit Wasser mischen; steht sie aber an der Luft, so schlägt sich unter Verlust von Ammoniak ein gelbgrünes Harz an den Gefässwänden nieder, welches indess in neuhinzugefügtem Ammoniak wieder völlig auflöslich ist. Wird aus dieser Auflösung das Harz durch verdünnte Schwefelsäure oder Salzsäure gefällt, so scheidet es sich in zusammenhängender oder bröcklicher Gestalt ab. Es löst sich in diesem Zustande völlig in Alkohol, verdunstet man aber seine ammoniakalische Auflösung bis zur Verflüchtigung des Ammoniaks, so ist es dann nicht mehr völlig in Alkohol löslich, sondern es bleibt ein graubrauner Absatz, womit wohl bewiesen ist, dass das Ammoniak verändernd auf das Harz wirkt, oder dass das Harz selbst sich während der Erhizzung verändert. Das so eben durch Säure gefällte Harz erweicht sich, wenn es in heisses Wasser gebracht wird, und der grösste Theil löst sich während des Kochens in dem Wasser mit gelblicher Farbe, nur ein kleiner Theil mit brauner Farbe, wie es scheint, in mehr verhärtetem Harze bestehend, bleibt ungelöst. Besonders die zuerst aus dem Aetherauszuge durch Ammoniak ausgezogenen Antheile von Harz stellen, durch Säure gefällt, ein in Wasser lösliches Harz dar, von den späteren Auszügen bleibt immer eine grössere Menge in Wasser unlöslich. Werden aber diese in Wasser unlöslichen Theile in Alkohol

Digitized by Google

gelöst, so kann auch diese Lösung mit heissem Wasser ohne Absatz gemischt werden, aber beim Erkalten schlägt sich ein Theil des Harzes wieder nieder. Sowohl der in Wasser lösliche Theil, wie der unlösliche werden von concentrirter Schwefelsäure mit purpurrother Farbe aufgelöst, und bei Vermischung mit Wasser fällt das Harz mit violetter Farbe daraus wieder nieder.

Die Auflösung dieses Harzes in Alkohol oder Wasser schmeckt angenehm aromatisch. Die alkoholische Lösung wird übrigens durch essigsaures Kupferoxyd, in Weingeist gelöst, nicht sogleich gefällt, sondern die blaue Mischung verändert sich in Grün, bleibt aber klar; erst nach längerer Zeit entsteht ein unbedeutender Absatz in derselben. Durch salpetersaure Silberauflösung wird sie grauweiss, bald schwarz werdend, durch schwefelsaure Kupferauflösung graulich-grün gefällt. Die ammoniakalische Lösung des Harzes färbt sich durch salpetersaures Silber sogleich schwarz-grün, nach mehreren Stunden einen schwarzen Absatz gebend und durch schwefelsaures Kupfer wird sie dunkelgrau-grün niedergeschlagen.

Das in Ammoniak schwerlösliche Harz des ätherischen Guajakharzauszugs kann deshalb nicht ganz unlöslich (in Ammoniak) genannt werden, weil selbst bei lang fortgesetzter Behandlung mit Ammoniak dieses in der Wärme immer wieder einen Theil davon mit gelblichgrüner Farbe aufnimmt. Seine Verbindung mit Ammoniak, wenn sie so genannt werden darf, da nach Verflüchtigung des Ammoniaks das Harz sich unlöslich abscheidet, braucht also vielmehr Wasser zur Auflösung. Man würde es für das Betaharz Unverdorben's halten können, aber es unterscheidet sich gerade in einem wesentlichen Punkte von demselben. Seine alkoholische Lösung (wenn das Harz entweder durch Säure gefällt, oder durch Abdampfen vom Ammoniak befreiet und darauf in Alkohol gelöst wird) wird nämlich durch essigsaues Kupferoxyd, in Weingeist gelöst, sehr stark dunkelblau gefärbt, und es fällt nach einiger Zeit ein eben so gefärbter Niederschlag zu Boden.

Die Lösung dieses Harzes in Alkohol wird durch salpetersaures Silber dunkelblau, nach kurzer Zeit schwarzwerdend gefällt; die ammoniakalische Lösung wird durch salpetersaures Silber gelblich-weiss gefällt, aber erst nach längerer Zeit wird der Niederschlag braun, nicht schwarz; von schwefelsaurem Kupferoxyd wird sie blaugrün gefällt. Seine alkoholische Lösung wird ferner durch *Spirit. Nitri dulcis* sehr stark blau gefärbt, welche Eigenschaft in diesem Grade dem vorhin beschriebenen ebenfalls etwas, dem unten geschilderten Harze aber kaum zukommt. Der aromatische Geruch und Geschmack des Harzes weist indess nach, dass es dem ersten Harze sehr nahe steht, mit welchem es auch noch in sofern verwandt ist, dass das nach Behandlung mit Ammoniak gewaschene und getrocknete Harz beim Kochen mit Wasser weich wird und in dem W. in der Wärme nicht ganz unlöslich ist, dass es ferner, wenn es in Alkohol gelöst und alsdann mit W. gemischt wird, ebenfalls grössere Löslichkeit wie-

Digitized by Google

der zeigt. Auch wird dasselbe mit gleich schöner rother Farbe von concentrirter Schwefelsäure aufgenommen. Beide Harze werden ausserdem in ihrer weingeistigen oder wässerigen Auflösung durch Alkalien, wie das oben beschriebene Harz, gelb gefärbt. In der Consistenz, welche härter als die des in Ammoniak löslichen Harzes des ätherischen Guajakauszuges ist, sind aber beide Harze verschieden.

Wird der in Aether unlösliche Theil des Guajaks mehrmals mit Ammoniak bis zu gänzlicher Erschöpfung ausgezogen, so nimmt das Ammoniak 27 Gran davon auf, und es bleibt immer noch ein beträchtlicher Theil in Ammoniak ungelöst, an Gewicht 28 Gran für das in Arbeit genommene eine Loth Harz.

Dieser ungelöste Antheil ist ein Gemisch von Holz und Rindenstückchen mit einer andern braungelben humusartigen Substanz.

Das in Aether unlösliche, aber in Ammoniak lösliche Harz verhält sich folgendermaassen. Schon seine ammoniakalische Auflösung sieht viel dunker braun aus, als die der erstbeschriebenen beiden Harze; während die beiden ersten aus ihren ammoniakalischen Lösungen durch Säure mit gelbgrüner Farbe und in bröcklicher Gestalt gefällt werden, scheidet sich diess dritte Harz bei Vermischung seiner Auflösung mit verdünnter Schwefelsäure mehr als ein gallertartiger, schwärzlichgrauer, bei einem gewissen Grade der Verdünnung, rothbrauner, wie ein eisenoxydhaltiger Thonerdeniederschlag aufgequollener und gefärbter Niederschlag aus. Das in solcher Weise gefällte Harz löst sich nicht vollkommen und nur zu einem geringen Theile in Alkohol. Die Auflösung erleidet nur eine geringe grünliche Trübung durch weingeistige essigsaure Kupferauflösung, keineswegs so beträchtlich oder mit jener zu vergleichen, welche durch das erwähnte Reagens in der Auflösung des beschriebenen zweiten Harzes hervorgebracht wird. Diess Harz unterscheidet sich also hierdurch wieder gänzlich von Unverdorben's (in Alkohol leicht löslichem) Alphaharz, welches stark durch essigsaures Kupfer gefällt wird. Jener Theil des Harzes, der sich in Alkohol nicht löst, löst sich eben so wenig in Wasser, aber er löst sich mit dunkelbrauner Farbe in concentrirter Schwefelsäure, aus welcher Auflösung er durch W. nicht wieder gefällt wird. Das durch Säure aus der ammoniakalischen Auflösung präcipitirte Harz löst sich nicht in heissem Wasser und wird selbst durch lange fortgesetztes Kochen darin nicht erweicht, im Gegentheil, es schrumpft während des Kochens mit Wasser mehr zusammen. Während die ersten beiden Harze mit purpurrother Farbe in concentrirter Schwefelsäure löslich sind, löst sich dieses Harz mit schwarzrother oder brauner Farbe in Schwefelsäure und fällt auf Zusatz von Wasser mit schwarzbrauner, nicht violetter Farbe nieder. Seine ammoniakalische Auflösung wird im ersten Augenblicke durch salpetersaures Silber ganz unverändert gelassen, erst nach Verlauf von ½ Stunde entsteht eine bräunlich-schwarze Färbung, doch so, dass, gegen das Licht gehalten, die Flüssigkeit immer noch durchsichtig erscheint. Durch schwefelsaures Kupfer wird dieselbe stark getrübt, der Nieder-

Digitized by Google

schlag ist voluminös und graulich-weiss von Farbe; diese letztere Eigenschaft allein theilt das letztbeschriebene Harz mit demjenigen, welches die Benzoësäure im Guajak begleitet.

Gegen rauchende Salpetersäure, in der oben beschriebenen Weise in eine Abdampfschale gebracht, in welcher die alkoholische Lösung des Harzes verdunstet worden war, verhielten sich die beschriebenen drei Harze gleich, bei Allen lief der Rand grün an.

Von den erstbeschriebenen Harzen unterscheidet sich das letztere besonders auch noch dadurch, dass die ersten für sich erhitzt das oben beschriebene aromatisch riechende brenzliche Oel, welches an der Luft zu Harz erhärtet und dann fast gleiche Eigenschaften mit dem Harze hat, woraus es hervorgegangen ist, liefern, dass aber das letztere kaum eine Spur von Oel giebt, wenn es in gleicher Weise und bei gleicher Temperatur behandelt wird.

Nach dieser Untersuchung würden in 100,0 Theilen Guajakharz folgende Bestandtheile anzunehmen sein:

Eigenthümliches Weichharz (Balsamharz), in Aether und Ammoniak löslich	18,7	Th.
Eigenthümliches Weichharz (Balsamharz), in Aether leicht, in Ammoniak dagegen schwerlöslich	58,3	„
Eigenthümliches nicht in Aether, aber in Ammoniak lösliches Hartharz	11,3	„
Spuren von Benzoësäure		
Fremdartige, wohl zufällige Beimischungen in Rindestücken, Holztheilchen und erdigen Beimischungen bestehend	11,7	„
	100,0	Th.

(Arch. der Pharm. XXXIII. p. 269—277.)

Ueber die Eigenschaften der Hauptbestandtheile der Galle und ihrer wichtigsten Zersetzungsproducte von Berzelius (Fortsetzung).

Die Bilifellinsäure bildet mit Basen Salze, die im Allgemeinen in neutralem Zustande in Wasser und in Alkohol löslich sind. Sie schmecken bitter ganz so wie Galle, geben mit Wasser eine Lösung, die wie Seifenwasser schäumt, und ähneln im Allgemeinen den fellinsauren Salzen, mit dem hauptsächlichen Unterschiede, dass sie in W. *leicht* löslich sind, oder doch wenigstens viel leichter löslich, als diese. Sie treibt Kohlensäure mit Brausen aus. Die Salze können aus ihrer Auflösung durch andere Salze ausgefällt werden, welche sie aus dem Lösungswasser austreiben; die alkalischen Salze werden durch alkalische Carbonate oder Chlorüre ausgefällt, wenn diese darin aufgelöst werden, in Gestalt eines weichen extractähnlichen Magmas, von dem das Liquidum, wenn es hinreichend concentrirt ist, nichts aufgelöst enthält. Dass die Bilifellinsäure basische Salze bilden kann, zeigt

Digitized by Google

der Niederschlag, welcher beim Kochen mit Bleioxyd, oder beim Vermischen mit basischem essigsauren Bleioxyd entsteht, welcher auch in Alkohol löslich ist, und in dieser Lösung alkalisch auf Lakmus reagirt.

Die Bilifellinsäure wird aus ihrer Lösung in Wasser, so wie aus der Lösung ihrer Salze durch Schwefelsäure, Salzsäure und Salpetersäure gefällt, in Form einer pflasterähnlichen Masse, die in dem sauren Wasser geknetet ein gestreiftes, seidenglänzendes Ansehen erhält, und welche sich nach dem Abgiessen der Mineralsäure in reinem W. wieder auflöst.

Essigsäure fällt sie dagegen nicht, und wird sie mit einem essigsaurem Salze vermischt und damit verdunstet, so geht die Essigsäure fort und man erhält ein bilifellinsaures Salz. Dieses Verhalten kann benutzt werden, um aus einem Gemisch von bilifellinsauren, cholsauren, fellansauren, cholinsauren u. s. w., Salzen die Säuren der letzteren mit Essigsäure auszufällen und hernach die Bilifellinsäure mit Salzsäure abzuscheiden. Enthält dabei die Lösung mehr Bilin, als der Fellinsäure angehört, so werden durch die Essigsäure klebende Massen ausgefällt, welche Bilicholsäure, Bilicholinsäure u. s. w. sind, worauf Salzsäure eine neue klebende Masse abscheidet, die Bilifellinsäure ist.

3. Cholinsäure. Kommt in frischer Galle als Bilicholinsäure vor, aber in weit geringerer Menge, als die Fellinsäure. Ihre Ausziehung ist im Vorhergehenden angeführt worden. Sie wird bei der Behandlung mit Barytwasser zugleich mit fellinsaurem Baryt ungelöst erhalten, von welchem letzteren ihr Barytsalz dadurch geschieden wird, dass man den fellinsauren Baryt in Alkohol auflöst, welcher den cholinsauren Baryt ungelöst zurücklässt. Um aus diesem die Säure rein darzustellen, wird er direct mit Salzsäure zersetzt (kohlensaures Alkali lässt auch nach dem Kochen mit cholinsaurem Baryt die Cholinsäure in dem kohlensauren Baryt zurück), die abgeschiedene Säure mit ein wenig Aether behandelt, um sie von Talgsäure zu befreien, dann in kohlensaurem Alkali aufgelöst und aus dieser wieder durch Salzsäure ausgefällt.

Die Cholinsäure zeichnet sich vor den übrigen Säuren der Galle dadurch aus, dass sie sehr voluminös und halb durchscheinend niederfällt, und dass sie diesen Zustand behält, wie lange man sie auch in der Flüssigkeit lässt. Sie bildet nach dem Trocknen ein grobes, erdiges, etwas abfärbendes Pulver. Sie ist eigentlich farbenlos, färbt sich aber während der chemischen Behandlung leichter, als irgend eine der anderen Säuren. Sie ist geschmacklos, wenn nicht ein wenig von ihrem Pulver hinten in den Schlund gelangt, wo dann ein schwacher, aber deutlich bitterer Geschmack empfunden wird. Sie schmilzt beim Kochen mit Wasser und wird dabei gewöhnlich gelb oder, wenn das Kochen lange fortgesetzt wird, braun. In kochendem W. ist sie viel weniger löslich als die Fellinsäure. Von Alkohol, auch wasserhaltigem, wird sie nach allen Verhältnissen aufgelöst. Aether löst sie höchst unbedeutend auf, das Ungelöste quillt darin zu einem halbflüssigen Magma auf, gleichwie die Cholsäure, aber es wird nicht kry-

Digitized by Google

stallinisch, wie die Cholsäure, wie lange man es auch in dem Aether liegen lässt. Wendet man grosse Quantitäten von Aether zu der Cholinsäure an, so kann man sie zuletzt auflösen, mit Zurücklassung des Gefärbten, wozu aber mehrere Tausend Gewichtstheile Aether erfordert werden. Bei der Abdestillirung des Aethers erhält man die Cholinsäure in Gestalt einer dünnen, durchsichtigen, firnissähnlichen Haut, die sich auf der Innenseite des Glases absetzt. Aber diese farblose Säure bekommt durch Behandlung mit Alkali oder Baryt bald wieder einen Stich ins Gelbe.

Die Cholinsäure reagirt, auf feuchtes Lakmuspapier gelegt, sauer, so wie auch ihre Lösung in Alkohol. Sie ist eine viel schwächere Säure, als die Fellinsäure; sie treibt jedoch Kohlensäure aus zweifach kohlensauren Salzen aus und löst sich in diesen auf, wobei von einer gefärbten Säure der färbende Theil grösstentheils ungelöst bleibt, wenn die Säure im Ueberschusse vorhanden ist. Ihre Verbindungen mit Alkalien schmecken bitter, aber schwächer wie die der Fellinsäure, sie schäumen in ihrer Lösung in Wasser wie diese, werden ausgefällt, wenn man darin kohlensaure Salze oder andere Salze von Alkalien auflöst, und trocknen zu gummiähnlichen, gesprungenen Massen ein. Kohlensäure, im raschen Strome in ihre Auflösung geleitet, fällt zweifach cholinsaures Alkali, und das Ammoniaksalz bleibt auch bei freiwilliger Verdunstung als Bicholinat zurück, welches in Wasser weiss und schleimig wird. Cholinsaures Kali oder Natron, völlig gesättigt und freiwillig verdunstet, lösen sich auch nicht vollständig in Wasser wieder auf, aber diess rührt davon her, dass das Alkali während der Verdunstung ein wenig Kohlensäure aufnimmt.

(Beschluss folgt.)

Kleinere Mittheilungen.

Eigenthümlichkeit des Runkelrübenzuckers. Als eine solche und zwar die einzige bemerkenswerthe führt GEISELER die auffallend grosse Neigung desselben zum Krystallisiren aus concentrirten Lösungen an, welche bei Bereitung der Syrupe unangenehm sei und ihn zu Darstellung von Gerstenzucker ganz ungeeignet mache. (*Arch. der Pharm. XXXIII. p.* 159.)

Harn im Typhus, nach ALDRIDGE. Bekanntlich kommt im Typhus ein dreifacher Urin vor, nämlich 1) blass, durchsichtig, von mittl. spec. Gewicht, sonst normal; 2) dunkel, klar, von hohem spec. Gew., neutral; 3) dunkel, in der Kälte trübe, sauer, reichlich harns. Salze absetzend. Man betrachtet gewöhnlich schlechthin die beiden ersten Arten als schlechte Zeichen, die dritte aber als kritisch. Bei genauerer Untersuchung aber findet sich, dass alle drei Arten wesentlich dieselbe Menge harnsaure Salze enthalten und dass, abgesehen von der in No. 2 durch die Concentration abweichenden Farbe, der Unterschied nur darin liegt, dass 1 und 2 alkalischer sind, als 3, daher auch keinen Absatz von harns. Salzen bilden können. Diese Alkalinität des Urins hat aber mit dem Typhus selbst nichts zu thun, sondern hängt von einer Complication mit Nierenleiden ab (wie denn auch die sogenannte *phosphatic*

Digitized by Google

diathesis fast stets auf eine chronische *Nephritis*, in welcher der Harn allemal alkalisch wird, zurückzuführen ist). Nur in sofern sind 1 u. 2 schlechte Zeichen und 3 kann als gutes gelten, weil die Bildung eines Sediments das Aufhören der Alkalinität und also auch der dieselbe bedingenden Complication anzeigt. (*Dubl. Journ. XXIII. p. 70 ff.*).

Bird, über den Harn. Golding Bird hat eine Abhandlung *on urinary deposits* in der Lond. med. Gaz. P. V. Vol. I. p. 677. 727. 761 begonnen, welche sehr wenig Neues darbietet, sich aber besonders bestrebt zu zeigen, dass Liebig's Ansichten über Harnsecretion (und im Allg. über physiolog. Chem.) einestheils meist älteren Ursprungs und z. B. von Prout grossentheils schon deutlich ausgesprochen, anderntheils aber in Widerspruch mit seinen eignen und Becquerel's Erfahrungsresultaten seien. Man finde z. B. nach Becquerel (*semiotique des urines, Paris* 1841*), dass das Verhältniss der Harnsäure in Chlorose und überhaupt Krankheiten mit verminderter Oxydation sich vermindert, dagegen in Phthisen und Fiebern vermehrt, während nach Liebig's Ansichten das Gegentheil Statt finden solle; Becquerel fand nämlich:

	Harnsäure.	Harnstoff in 24 St.	Verhältniss.
Normal	8,1	255,0	1 : 30,37
Chlorose	1,8—6,0	77,5—172,0	1 : 43—29
Lungenemphysem	4,9	172,0	1 : 35,1
Phthisis, zweites Stad.	9,1	66,7	1 : 7,3
dito kurz vor dem Tode	9,8	29,4	1 : 3
Herzkrankheit mit Gelbsucht	9,82	73,3	1 : 7,6
Leberentzündung „	11,18	61,6	1 : 5,6
Gelbsucht	17,75	285,6	1 : 16,1
Milchfieber	19,0	133,0	1 : 7,5

Spec. Gewicht des Morgen- und Abend-Urins, nach Bird:

Abendurin.	Morgenurin.	
1,021	1,029	Blutspucken
1,005	1,015	Hysterie
1,011	1,008	Hämaturie
1,020	1,012	Gicht
1,012	1,011	Hämatemesis
1,016	1,011	Bronchoraea
1,020	1,020	Dyspepsie
1,025	1,019	Oxalurie
1,023	1,021	Normal
1,020	1,018	Normal

(*Lond. med. Gaz. Part. V. Vol. I. p. 677 ff.*)

---

* Eine sehr wichtige Schrift, die zu umfänglich ist, um von uns berücksichtigt werden zu können. Die Resultate finden sich auch im zweiten Bande von Simons med. Chemie fast sämmtlich.

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Hirschfeld.**

Digitized by Google

Pharmaceutisches Central Blatt.

17. Mai 1843. № 21.

Redaction: Dr. A. Weinlig.

INHALT. Ueber die Eigenschaften der Hauptbestandtheile der Galle und ihrer wichtigsten Zersetzungsproducte, von Berzelius (Beschluss). — Ueber die geschwefelte Unterschwefelsäure von Langlois, von Baumann. — Beiträge zur Lehre vom spec. Gew. des Harns, von Fr. Simon.

KL. MITTH. Untersuchung eines bei Bereitung des *Extr. Card. Benedict.* gebildeten Absatzes, von Geisler. — Milch in Zinkgefässen. — *Tinct. Rhei aquosa.* — Benzoësäuregehalt der *Benzoë* von Siam. — Die Krystallisation des Ammoniakbrechweinsteins.

Ueber die Eigenschaften der Hauptbestandtheile der Galle und ihrer wichtigsten Zersetzungsproducte, von Berzelius (Beschluss).

Mit Erden und Metalloxyden bildet die Cholinsäure Verbindungen, welche sowohl in Wasser als auch in Alkohol löslich sind. Sie sind flockig, halbdurchscheinend, und kleben niemals zusammen, wie die fellinsauren Salze. Das Barytsalz fällt flockig nieder; die Flüssigkeit enthält eine Spur cholinsauren Baryt gelöst, wird aber nicht durch Barytwasser gefällt. Die Salze der Kalkerde und Talkerde verhalten sich eben so. Das Thonerdesalz ist ein halb gelatinöser, sehr voluminöser Niederschlag. Das Zirkonerdesalz scheint löslich zu sein, weil Chlorzirkonium nicht durch cholinsaures Alkali gefällt wird. Die Salze von Manganoxydul und Zinkoxydul verhalten sich ganz so, wie das Talkerdesalz. Das Bleioxydsalz ist ein flockiger, in Alkohol nicht löslicher Niederschlag. Das Kupferoxydsalz ist ein blassgrüner, halb durchscheinender Niederschlag. Das Quecksilberoxydsalz scheint in Wasser löslich zu sein, weil Quecksilberchlorid nicht durch cholinsaures Kali gefällt wird. Das Silberoxydsalz ist ein flockiger, weisser, in W. nicht ganz unlöslicher Niederschlag.

Die Bilicholinsäure ist der Bilifellinsäure ähnlich, aber sie löst sich nicht ohne Ueberschuss an Bilin oder ohne die Gegenwart von Bilifellinsäure in Wasser. Sie bildet sich leicht künstlich, wenn man

Digitized by Google

Bilin mit einer Lösung von cholinsaurem Alkali vermischt, und dann das Gemisch mit Salzsäure ausfällt. Den äusseren Verhältnissen nach ähnelt sie der Bilifellinsäure; aber die künstliche wird durch Wasser zersetzt, welches wenigstens eine Portion von dem Bilin daraus auszieht. Sie bildet mit Bleioxyd ein basisches pflasterähnliches, in Alkohol unlösliches oder wenig lösliches Salz. In Barytwasser ist sie leicht löslich.

Die Cholinsäure wird bei kochender Digerirung mit Salzsäure von 1,13 in Dyslysin verwandelt, welches in Betreff seiner Eigenschaften dem von der Fellinsäure ähnlich ist, aber durch Behandlung mit Kalihydrat und Alkohol wieder aus dem indifferenten Zustande zurückkehrt und dabei Cholinsäure und eine kleine Portion Fellinsäure liefert.

4. Biliverdin. Die Ochsengalle enthält einen grünfärbenden Stoff, welcher aus seiner Lösung in Alkohol sowohl durch Barytwasser, als auch durch Chlorbaryum gefällt wird. Sammelt man den grünen Niederschlag, so lange er rein dunkelgrün ist, und ehe er sich mit dem gelben Niederschlage zu mischen anfängt, zersetzt ihn mit Salzsäure und zieht die Talgsäure mit kleinen Portionen Aether aus, der jedoch immer grün wird, so erhält man eine grüne Substanz, die sich in allen Beziehungen wie Blattgrün verhält. B. erwähnt hier die von ihm bei Untersuchung eines menschlichen Gallensteins erhaltenen Resultate.

Wasser zog eine geringe Menge Bilifulvin aus, und Salzsäure fällte aus dieser Lösung eine unreine Bilifulvinsäure. Ammoniak zog eine kleine Menge von den bitteren Säuren der Galle und etwas rückständiges Bilifulvin aus. Alkohol färbte sich damit gelblich und setzte bei seiner freiwilligen Verdunstung fette Säuren ab; aber jedes von diesen Lösungsmitteln löste sehr wenig auf. Mit kaustischem Kali gab es in der Kälte eine gelbe Flüssigkeit, die beim Kochen grün, bis gelblich dunkelgrün wurde. Die Lösung wurde abfiltrirt und der Rückstand mit neuem Kali behandelt, welches noch mehrere Male grüne Auflösungen gab. Diese filtrirten Lösungen wurden genau mit so vieler Salzsäure vermischt, als zur Fällung erforderlich war. Der Niederschlag wurde auf ein Filtrum genommen, worauf er als eine dunkelgrüne Masse zurückblieb, während eine gelbe Flüssigkeit durchging. Die durchgegangene Lösung wurde durch Salpetersäure roth, welche Farbe sich allmälig in Blassgelb verwandelte, ohne die Farbenveränderungen von Blau und Grün, welche gewöhnlich Statt finden, durchzugehen.

Die auf dem Filtrum zurück gebliebene Masse wurde mit Salzsäure von 1,13 behandelt, von der sich ein Theil mit schön grüner Farbe auflöste; das Ungelöste war dunkelbraun. Als aber die Säure davon abgetropft worden war und es sich eine Weile in Berührung mit Luft befunden hatte, wurde es wieder dunkelgrün, und Salzsäure nahm aufs Neue das Grüne wieder weg, was mehrere Male wiederholt werden konnte. Diese grüne Säure wurde mit vielem Wasser verdünnt und filtrirt, wobei eine schön blattgrüne Masse auf dem Fil-

Digitized by Google

trum zurück blieb, und eine blassere grüne Flüssigkeit durchging, welche durch eingelegten Marmor ein wenig mehr von dem Grün abschied, und schön blau wurde, ganz so, wie es mit Blattgrün in der zweiten Modification Statt findet. Wurde die Auflösung in Kali mit Kochsalz in einer gewissen grösseren Proportion vermischt und die kaum trübe Flüssigkeit filtrirt, so blieb eine Kaliverbindung von Blattgrün der ersten Modification auf dem Filtrum. Beim völligen Sättigen der durchgegangenen Flüssigkeit mit Kochsalz schied sich die Kaliverbindung der zweiten Modification ab. Das Durchgegangene war noch gelbgrün.

Das mit Wasser aus der Salzsäure gefällte Grüne verhielt sich zu Alkohol, Aether, Salzsäure, Schwefelsäure, Essigsäure und Alkalien ganz so, wie Blattgrün der ersten Modification, und das, was nicht durch Wasser gefällt worden war, aber durch kohlensauren Kalk niederfiel, ganz so, wie das Blattgrün der zweiten Modification. Und wenn der Niederschlag mit Salzsäure aus der Lösung in Kali mit Alkohol ausgekocht wurde, so blieb ein dunkelgrünes Pulver zurück, welches Alkohol, worin es schwerlöslich war, noch grün und Salzsäure gelb färbte, und welches sich also wie Blattgrün der dritten Modification verhielt. Bei dem aus dem Gallenstein erhaltenen Grün zeigte sich jedoch der Unterschied, dass es mit Salpetersäure eine rothe Flüssigkeit bildete, was mit dem aus Ochsengalle abgeschiedenen Biliverdin nicht Statt findet. Alle drei aus dem Gallensteine erhaltenen Modificationen gaben mit Salpetersäure eine rothe Flüssigkeit. Hierdurch betrachtet B. es als dargelegt, dass Biliverdin und Blattgrün wirklich identische Körper sind, und ein Product der Metamorphose des eigentlichen Farbstoffs der Galle, der während der Analyse metamorphosirt wird, ist. Dieser Farbstoff verdient einen eigenthümlichen Namen, man kann ihn Cholepyrrhin (von $\chi o \lambda \eta$, Galle, und $\pi \upsilon \varrho \varrho \acute{o} \varsigma$, brandgelb nennen).

Es bleibt noch übrig, die Natur des Cholepyrrhins in unverändertem Zustande zu bestimmen, so wie auch die Producte zu untersuchen, welche sich bei seiner Metamorphose ausser dem Biliverdin bilden.

5. Bilifulvin. Eine geringe Menge von diesem Körper folgt den Bestandtheilen der Galle, welche von wasserfreiem Alkohol aufgelöst werden. Grösstentheils bleibt er in dem ungelösten Rückstande zurück. Wird dieser mit wasserfreiem Alkohol gewaschen, welcher sehr langsam durchgeht, und hat er dabei Gelegenheit, Feuchtigkeit aus der Luft anzuziehen, so löst sich mehr Bilifulvin auf, welches die gelbe Trübung in der durchgegangenen Flüssigkeit veranlasst, und man kann davon auf diese Weise, wenn das Waschen lange fortgesetzt wird, eine nicht unbedeutende Portion sammeln. Man erhält ihn ferner durch Behandlung des ungelösten Rückstandes mit warmem Alkohol von 0,84; der Alkohol wird dann wieder abgedunstet, die zurückgebliebene Masse in Wasser gelöst, die Lösung mit Bleizucker gefällt, der Niederschlag in Wasser durch Schwefelwasserstoff zersetzt, die gelbe filtrirte Flüssigkeit bis zur Trockne verdunstet, der

Digitized by Google

Rückstand in der möglichst kleinsten Menge Wasser aufgelöst, und die klare Lösung mit wasserfreiem Alkohol vermischt, bis dadurch kein Niederschlag mehr entsteht, welcher blassgelb und leicht ist und schwierig zu Boden sinkt. Die Lösung ist noch gelb, aber diese Farbe rührt hauptsächlich von dem in Alkohol löslichen extractiven Stoffe her, welcher den entsprechenden aus den Flüssigkeiten des Fleisches analog ist.

Das auf einem Filtrum gesammelte und darauf gewaschene Bilifulvin backt während des Trocknens zusammen und wird glänzend braungelb. Es ist in W. leicht löslich und bleibt nach dessen Verdunstung in Gestalt einer tief rothgelben, durchscheinenden, harten Masse zurück, die zuletzt Risse bekommt und sich vom Glase ablöst. In fester Gestalt erregt es auf der Zunge ein stechendes Gefühl ohne bestimmten Geschmack, in aufgelöstem Zustande hat es keinen Geschmack. Es röthet feuchtes Lakmuspapier, auch in Auflösung, wiewohl dann nur schwach. Auf einem Platinbleche erhitzt bläht es sich auf, riecht thierisch und lässt eine Asche von kohlensaurem Natron und kohlensaurem Kalk zurück. Es ist also ein saures Salz, welches Natron und Kalk mit einer Säure verbunden enthält. — Es ist leicht löslich in Wasser, unlöslich in wasserfreiem Alkohol, wird von Alkohol um so mehr aufgelöst, je wasserhaltiger es ist. Von Aether wird es nicht aufgelöst.

Wird seine Lösung in W. mit Salpetersäure vermischt, so trübt sie sich, indem sich darin ein heller, leichter, lockerer Niederschlag bildet, der gesammelt blassgelb ist, und diese Farbe auch beim Trocknen behält. Er ist dann pulverförmig. Dieses Pulver ist die Säure des Salzes und kann nun Bilifulvinsäure genannt werden. Mit Natron und auch mit Ammoniak bildet sie Bilifulvin. Sie ist unlöslich in W. und in Alkohol und röthet stark ein befeuchtetes Lakmuspapier. Die Barytverbindung, gefällt mit Bilifulvin, so wie diess direct aus der Galle bereitet wird, fällt pulverförmig und blassgelb nieder, ist etwas in W. löslich, unlöslich in Alkohol. Kohlensaures Alkali zieht daraus die Säure aus, mit Zurücklassung von kohlensaurem Baryt. Das Kalksalz ist löslich in W. Das Thonerdesalz ist ein schmutzig gelber Niederschlag. Das Zirkonerdesalz bleibt aufgelöst. Das Manganoxydulsalz ist löslich, fällt aber auf Zusatz von ein wenig Ammoniak blassgelb und voluminös nieder, und wird in der Luft braun. Das Zinkoxydsalz ist ein voluminöser gelber Niederschlag. Das Kupferoxydsalz ist ein schmutzig blassgrüner Niederschlag. Der Niederschlag von Bilifulvin mit essigsaurem Bleioxyd ist blassgelb, die darüber stehende Flüssigkeit farbenlos. Da Schwefelwasserstoff daraus das Bilifulvin wieder herstellt, so ist es klar, dass der Niederschlag sowohl aus Natron, als auch aus Bleioxyd besteht, und dass das saure Natronsalz dabei von dem Bleioxyd geschieden wird. Der Niederschlag kann auch mit kohlensaurem Natron zersetzt und darauf die Säure aus der Lösung gefällt werden. Quecksilberchlorid wird nicht durch Bilifulvin gefällt, aber die Flüssigkeit wird gelb. Die Silberoxyd-Verbindung ist

Digitized by Google

voluminös und blassgelb, wird aber allmälig tiefer gefärbt, bis in Braun.

6. Aufgelöster Gallenschleim. Wird der Gallenschleim mit Essigsäure coagulirt, so sieht der Niederschlag gelb aus, aber er wird beim Trocknen durch Biliverdin grün. Er enthält Essigsäure; zuweilen glückt es, durch Vermischung des noch feuchten Niederschlags mit einem richtig getroffenen Zusatze von Kalihydrat einen Schleim hervorzubringen, der sich in dicken Fäden aufheben lässt; gewöhnlich wird er durchscheinend und schleimig, aber gelatinös oder kurz. Der durch Alkohol gefällte Schleim ist zuweilen schneeweiss, zuweilen etwas gelblich. Unter Alkohol lässt er sich sehr lange unverändert verwahren. Mit kaustischem Kali wird er durchscheinend und gelatinös schleimig. So, wie er mit eingetrockneter Galle zurückbleibt, ist er nach dem Ausziehen mit Alkohol und dann mit W. schleimig grünbraun, und wird beim Trocknen schwarz. Der mit Alkohol gefällte Schleim wird beim Trocknen gelb und durchscheinend. Von verdünntem Kali wird er bis zu einem gewissen Grade aufgelöst und aus dieser Lösung durch Säuren in durchscheinenden, gelatinösen Klumpen gefällt. Gmelin hat den Gallenschleim mit W. und mit Alkohol gekocht, und daraus auf diese Weise verschiedene Stoffe ausgezogen, die er als Bestandtheile der Galle betrachtete. Sie sind offenbar nichts anderes, als Producte der Metamorphose.

Der Gallenschleim hat einen kräftig katalytischen Einfluss auf die übrigen Bestandtheile der Galle, und veranlasst in dieser schnell eine Veränderung, die sich hauptsächlich durch eine ammoniakalische Fäulniss zu erkennen giebt. Nachdem er durch Alkohol abgeschieden worden ist, kann die Lösung der Galle in W. lange Zeit aufbewahrt werden, ohne in eine Art von schnell fortschreitender Veränderung zu kommen.

7. Cholsäure. Diese Säure scheint vorzugsweise bei der ammoniakalischen Fäulniss in Menge gebildet zu werden, und ist dann zum Schluss der reichlichste Bestandtheil der Galle. Es wurde oben angeführt, wie sie aus Aether krystallisirt erhalten wird. Sie ist jedoch dann noch nicht rein, sie lässt sich aber reinigen, wenn man sie in ihrer 250fachen Gewichtsmenge kochenden W. auflöst, woraus sie beim Erkalten in glänzenden Krystallschuppen anschiesst, die sich auf dem Filtrum so zusammen legen, dass sie nach dem Trocknen ein glänzendes Blatt von Krystallschuppen bilden. Aus der Mutterlauge wird durch weitere Verdunstung noch mehr erhalten, ungefähr $^1/_3$ so viel, als bei dem ersten Anschiessen. Sie besitzt wenig Geschmack, der nach einer Weile süsslich bitter wird. Sie schmilzt nicht in kochendem W. 1000 Theile kaltes W. von + 18° lösen 1,1 Th. und 1000 Th. kochendes W. lösen 4,537 Th. Cholsäure auf, wovon $^3/_4$ beim Erkalten wieder auskrystallisiren. Die Lösung der reinen Säure wird beim Erkalten nicht trübe, aber die der weniger reinen wird etwas milchig, wenn die Temperatur einige Grade unter den Kochpunkt sinkt, aber die daraus anschiessenden Krystalle sind rein. Sie löst sich leicht in Alkohol und schiesst aus wasserfreiem Alkohol in

Digitized by Google

Gruppen von kleinen Prismen an. Wasserhaltiger Alkohol setzt sie bei der freiwilligen Verdunstung als ein halbflüssiges, farbloses Magma ab, welches bald Warzen von zusammengewachsenen Prismen bildet. In Aether ist sie nur in geringem Grade löslich, das Ungelöste bildet ein Magma, welches sich in wasserhaltigem Aether nach längerer oder kürzerer Zeit, gewöhnlich innerhalb weniger Tage, in eine voluminösere Masse von weissen Krystallblättern verwandelt. Enthielt sie Cholinsäure eingemischt, so bleibt diese dabei in Gestalt eines Magmas übrig.

Die Cholsäure bildet mit Basen eigenthümliche Salze, die sich auszeichnen durch einen süsslichen und hintennach bitteren Geschmack, in welchem das Bittere weit stärker ist, als das Süsse, welches unbedeutend bemerkt wird. Sie schäumen nicht und werden aus ihrer concentrirten Lösung nicht durch caustisches oder kohlensaures Alkali und nicht durch Kochsalz gefällt. Diese Säure wird durch Essigsäure und andere stärkere Säuren gefällt. Sie fällt wie die Fellinsäure nieder, aber sie verwandelt sich in einigen Stunden in ein feines Krystallmehl. Sie giebt mit Alkalien neutrale und zweifach cholsaure Verbindungen. Die letzteren sind schwerlöslich, pulverförmig. Cholsaures Natron, in der Wärme verdunstet, schiesst in einer Masse von feinen Krystallen an, und bei der freiwilligen Verdunstung in Gestalt einer durchscheinenden, gummiähnlichen Masse, die Risse bekommt. Das Ammoniaksalz lässt bei der freiwilligen Verdunstung eine durchscheinende, gesprungene Masse zurück, die einem grossen Theile nach in W. unlöslich ist, Kohlensäuregas fällt das Aufgelöste und das Ausgefällte ist zweifach cholsaures Ammoniak. Das Barytsalz schiesst in feinen Krystallen an, sowohl bei der Verdunstung in der Kälte als in der Wärme. Es ist löslich in Alkohol und schiesst daraus bei freiwilliger Verdunstung an dem Rande der Flüssigkeit in einem Ringe von feinen weissen Nadeln an. Leitet man Kohlensäuregas in die Lösung in W., so fällt daraus anfangs ein wenig kohlensaurer Baryt und nach einer Weile gelatinirt die Flüssigkeit zu einer durchsichtigen Gelée, die zweifach cholsaurer Baryt ist. Zerrührt, auf ein Filtrum genommen und gewaschen, lässt er sich in Alkohol lösen, und die Lösung setzt ihn bei freiwilliger Verdunstung in feinen Krystallen ab. Aus der Alkohollösung wird der Barytgehalt durch Kohlensäure ausgefällt und der Alkohol enthält dann freie Säure, die daraus bei freiwilliger Verdunstung anschiesst. Um den ganzen Barytgehalt auszufällen, muss der Alkohol wenig wasserhaltig sein. Die Verbindungen der Cholsäure mit Kalkerde und Talkerde sind in W. löslich. Die Salze von Thonerde und Zirkonerde geben mit cholsaurem Natron weisse voluminöse Niederschläge, der erstere in W. unlöslich, der letztere darin etwas löslich. Die Salze von Manganoxydul, Zinkoxyd und Kupferoxyd geben voluminöse Fällungen, die sich lange wieder auflösen, bevor sie permanent werden, und von diesen ist die Manganverbindung am löslichsten. Cholsaures Bleioxyd, Quecksilberoxyd und Silberoxyd sind sämmtlich sehr löslich in Wasser.

Digitized by Google

Mit Bilin bildet die Cholsäure eine Bilicholsäure, welche den vorhin beschriebenen sehr ähnlich, aber in Wasser nicht löslich ist. Die künstlich bereitete ist in W. auf die Weise löslich, dass sich ein wenig Bilin löst und die abgeschiedene Cholsäure die Lösung milchig trübt. Durch Kochen mit Salzsäure von 1,13 wird die Cholsäure in Dyslysin verwandelt. Aber dieses giebt bei der Behandlungmit Alkohol und Kalihydrat keine Cholsäure wieder, sondern Fellinsäure, vermischt mit ein wenig Cholinsäure.

8. Fellansäure. Diese Säure wird aus aller Galle erhalten. Sie befindet sich in der Aetherlösung, woraus sich die Cholsäure in Krystallen abgesetzt hat, neben Fellinsäure, von der sie dadurch abgeschieden wird, dass die Fellansäure ein nach allen Verhältnissen in W. lösliches Barytsalz giebt. Man verdunstet die Lösung in Barytwasser, bis sie einzutrocknen anfängt, und giesst die concentrirte Flüssigkeit von dem fellinsauren Salze ab, oder man trocknet alles ganz ein und behandelt den Rückstand mit sehr wenig W.; das Barytsalz wird mit Alkali ausgefällt, filtrirt und die Säure mit Salzsäure abgeschieden. Sie ist der Fellinsäure ganz ähnlich und bleibt auch nach dem Trocknen erdig und abfärbend. Backt die ausgeschiedene Säure beim Trocknen mehr oder weniger zusammen, so enthält sie bilinhaltige Säuren, von denen sie durch Aether gereinigt werden muss, auf die Weise, dass man die Säure in möglichst wenigem Aether löst und die Lösung von dem ungelösten Magma abgiesst, was nach der Auflösung in Alkali und Ausfällung durch Salzsäure einer Wiederholung bedürfen kann, vorzüglich, wenn es mit Cholsäure vermischt ist, deren Uebergang zur Krystallisation abgewartet werden muss, bevor die Aetherlösung abgesetzt wird. Sie schmeckt bitter wie Fellinsäure, schmilzt in kochendem W., welches ein wenig davon auflöst und beim Erkalten trübe wird. Sie löst sich leicht in Alkohol und ziemlich bedeutend in Aether.

Sie bildet mit Alkalien und alkalischen Erden leicht lösliche S., die in der Kälte oder Wärme verdunstet, gesprungene, durchscheinende, gummiähnliche Massen zurücklassen, die einen bitteren Gallegeschmack haben, in Auflösung wie Seifenwasser schäumen, und aus ihrer Auflösung durch kohlensaure und kaustische Alkalien, so wie auch durch alkalische Chlorüre, ganz so wie die fellinsauren Salze, gefällt werden.

Das Barytsalz trocknet zu einer gummiähnlichen Masse ein, welche sich in der Mitte in Gestalt eines runden Knollens erhebt, ist löslich in W. und in Alkohol nach allen Verhältnissen. Vermuthet man darin einen Gehalt von Fellinsäure, so kann diese leicht durch einen Strom von Kohlensäuregas abgeschieden werden, wobei sich ein Magma bildet, welches zweifach fellinsauren und zweifach fellansauren Baryt enthält, wobei die Fellinsäure ganz ausgeschieden wird. Das fellansaure Salz lässt sich auf diese Weise grösstentheils zersetzen. Dieses zweifach fellansaure Salz wird auch gebildet, wenn man die Fellansäure mit Barytwasser behandelt; aber es unterscheidet sich von dem im Ansehen ähnlichen fellinsauren Baryt dadurch, dass

Digitized by Google

das zweifach fellansaure Salz sich allmälig ganz auflöst, während das fellinsaure Salz halbflüssig ungelöst bleibt. Der fellansaure Baryt zeigt eine Sonderbarkeit, welche B. nicht recht erklären kann. Ungeachtet er in W. löslich ist, so wird doch essigsaurer Baryt und auch etwas Chlorbarium durch fellansaures Alkali gefällt, wenn man dieses in die Lösung tropft. Der N. ist eine milchige Masse, die schwierig niedersinkt. Er entsteht auch, wenn man fellansauren Baryt in Barytsalze tropft. Da er in essigsaurem Baryt reichlicher entsteht als in Chlorbarium, so kann er die Bildung von verschiedenen schwerlöslichen Doppelsalzen ausweisen. Der fellansaure Baryt wird durch eine, nicht zu starke Lösung von Kochsalz nicht gefällt. Das Kalksalz verhält sich wie das Barytsalz. Mit Thonerde wird ein voluminöser weisser Niederschlag erhalten; ein ähnlicher entsteht mit Zirkonerde, aber dieser ist etwas in Wasser löslich. Die Manganoxydulverbindung ist etwas in W. löslich, flockig, voluminös, wird aber nicht klebend und zusammengehend, wie die der Fellinsäure. Das Zinksalz ist eine voluminöse, wenig lösliche Verbindung. Mit Bleioxyd giebt die Fellansäure ein lösliches Salz, ähnlich dem der Baryterde, aber der Niederschlag mit basischem essigsaurem Bleioxyd im Ueberschusse ist voluminös, nicht zusammenbackend und nicht löslich in W. Mit Kupferoxyd wird ein voluminöser graugrüner N. erhalten. Mit Quecksilberchlorid giebt fellansaures Alkali eine geringe Opalisirung, und mit salpetersaurem Silberoxyd einen weissen, voluminösen, in W. unlöslichen Niederschlag.

Im Allgemeinen unterscheiden sich die fellansauren Niederschläge von den fellinsauren dadurch, dass sie nicht zusammenbacken oder pflasterähnlich werden, aber sie sind, gleichwie die der Fellinsäure, in Alkohol löslich. Die Fellansäure bildet eine Bilifellansäure, und mit Salzsäure ein Dyslysin, welches B. nicht genauer untersucht hat.

Mehrere von den Eigenschaften, welche B. in seinem Lehrbuche der Chemie der Fellansäure zugeschrieben hat, gehören der Chols. an.

9. Cholansäure. Kommt in der *Bilis bubula spissata* vor. In ihrem völlig reinen Zustande bildet sie ein weisses, lockeres und leichtes Pulver, welches abfärbt, schmeckt anfänglich nicht, aber hintennach schwach bitter, löst sich wenig in kochendem W., welches jedoch beim Erkalten sich milchig trübt. Sie löst sich leicht in Alkohol und bleibt nach dessen Verdunstung als eine durchscheinende Masse zurück. Sie löst sich wenig in Aether und backt darin nicht zusammen. Mit Alkalien bildet sie Salze, welche bitter schmecken zu gummiähnlichen Massen eintrocknen. Ein gewisser Ueberschuss an Alkali fällt sie aus der Lösung aus. In offener Luft freiwillig verdunstet, lösen sie sich nicht völlig in W. wieder auf, weil die Kohlensäure ein unlösliches zweifach cholansaures Salz bildet. Das Ammoniaksalz lässt beim Kochen ein pulverförmiges Bicholanat fallen, wodurch sich diese Säure von den übrigen scheiden lässt, vorzüglich wenn diese sich im Zustande von mit Bilin gepaarten Säuren befinden. Nach der freiwilligen Verdunstung bis zur Trockne bleibt es als eine durchscheinende Masse zurück, welche durch Wasser weiss wird ohne

Digitized by Google

aufgelöst zu werden. Aus den Kali- und Natronsalzen können durch einen Strom von Kohlensäuregas Bicholanate ausgefällt werden. Das Barytsalz ist im neutralen Zustande ein flockiger, in W. ein wenig löslicher Niederschlag; mit überschüssigem Baryt wird ein pulverförmiger Niederschlag gebildet, der unlöslich ist in W. und in Alkohol. Wird dieser in W. mit Kohlensäuregas behandelt, so löst der Alkohol ein Bicholanat auf, welches bei freiwilliger Verdunstung als eine weisse, zusammengewachsene Masse zurückbleibt, die Merkmale von krystallinischer Textur zeigt. Das Kalksalz fällt flockig nieder, sintert aber bald zusammen. Mit Kalkwasser quillt sie zu einem voluminösen, flockigen basischen Salze auf. Mit Thonerde wird ein flockiger unlöslicher, mit Zirkonerde ein flockiger, nicht ganz unlöslicher Niederschlag gebildet. Die Verbindungen mit Bleioxyd sind denen der Baryterde ähnlich, und mit Manganoxydul, Zinkoxyd, Kupferoxyd und Silberoxyd werden flockige Niederschläge erhalten. Die Lösung von Quecksilberchlorid wird durch cholansaures Alkali schwach milchig getrübt. Mit Salzsäure bildet die Cholansäure ein Dyslysin, welches nicht genauer untersucht wurde. *(Annal. der Chem. und Pharm. XLIII. p. 36—67.)*

Ueber die geschwefelte Unterschwefelsäure von Langlois, von Baumann.

Der Verf. versuchte zunächst andere Darstellungsmethoden dieser neuen Säure aufzufinden, und zwar vor allen Dingen, dieselbe aus Unterschwefelsäure unter Zusatz von Schwefel darzustellen. Zu diesem Ende wurde auf die bekannte Weise unterschwefelsaures Manganoxydul bereitet, dieses mit kohlensaurem Natron versetzt, wodurch unterschwefelsaures Natron gebildet und kohlensaures Manganoxydul abgeschieden wurde. Die von letzterem abfiltrirte Auflösung des unterschwefelsauren Natrons wurde hierauf mit Schwefelblumen digerirt. Nach einer Stunde erfolgte die, von Langlois als charakteristisch bezeichnete, gelbe Färbung der Flüssigkeit und nach einigen Stunden war die Bildung des Salzes vollendet. Die Auflösung desselben verhielt sich gegen Reagentien genau, wie Langlois angegeben hat. Eben so verhält sich das krystallisirte Salz beim Erhitzen in einer unten verschlossenen Glasröhre. — Nach angestellten Versuchen scheint es, dass man mit Vortheil nebst dem kohlensauren Alkali zugleich ein Schwefelalkali anwenden kann, indem man in eine Auflösung desselben Braunsteins suspendirt und nun schweflige Säure hineinleitet.

Es wurde auch versucht, die Säure auf die vorhin angeführte Art zu bilden und direct mit einer alkalischen Erde zu verbinden. Zu diesem Zwecke wurde gleichfalls unterschwefelsaures Manganoxydul bereitet und dieses durch Kochen mit gepulverter Kreide zersetzt. Um die Zersetzung vollkommen zu bewirken, wurde eine geringe Menge Kalkhydrat hinzugefügt. Die Lösung des gebildeten unterschwefelsau-

Digitized by Google

ren Kalks wurde gleichfalls mit Schwefel digerirt. Die Bildung des reinen Salzes erfolgte auch hier; nur ging die Operation langsamer von Statten, auch bemerkte B. die gelbe Färbung der Flüssigkeit nicht. Nach zweitägiger Digestion wurde die Flüssigkeit geprüft und durch die geeigneten Reagentien die neue Säure erkannt. Zugleich war aber auch hier schwefelsaurer Kalk gebildet worden, welcher sich beim Abdampfen der Flüssigkeit in Nadeln ausschied und durch Reagentien als solcher nachgewiesen wurde. In der Mutterlauge blieb der geschwefelte unterschwefelsaure Kalk zurück. Dieser wurde durch gelindes Abdampfen der Flüssigkeit als weisse krystallinische, leicht feucht werdende Masse erhalten. In einer unten verschlossenen Glasröhre erhitzt, gab dieselbe schweflige Säure aus, Schwefel wurde sublimirt und es blieb ein Rückstand von schwefelsaurem Kalk. Auch die Reactionen auf nassem Wege liessen das Salz als $CaO + S_3O_5$ erkennen.

Der Verf. hat nun auch versucht, die Zusammensetzung der Säure aus der Umwandlung derselben in Schwefelsäure zu bestimmen. Die Sättigungscapacität der geschwefelten Unterschwefelsäure ist $^1/_3$ der Sättigungscapacität der in der Säure hypothetisch enthaltenen Schwefelsäure. Es muss folglich, wenn durch Oxydationsmittel der Schwefel in Schwefels. verwandelt wird, die Menge der gebildeten Schwefelsäure sich zur Basis verhalten, wie 3 : 1, wenn dieses Verhältniss in den neutralen schwefelsauren Salzen wie 1 : 1 angenommen wird. Die neue Säure theilt mit den anderen Säuren des Schwefels, welche weniger Sauerstoff enthalten, als die Schwefelsäure, die Eigenschaft, durch Kochen mit Salpetersäure in Schwefelsäure umgewandelt zu werden. Zu diesem Versuche schien das Kalksalz sehr geeignet. Nachdem eine gewisse Menge desselben mit Salpeters. so lange gekocht worden, bis keine Entwickelung von salpetriger Säure mehr zu bemerken war, wurde die Flüssigkeit in 2 gleiche Theile abgewogen, mit W. verdünnt und die eine, zuvor mit Ammoniak neutralisirte Hälfte mit Oxalsäure und oxalsaurem Kali versetzt, wodurch der Kalk gefällt wurde. Aus der andern Hälfte der Flüssigkeit, welcher zur Abstumpfung der Säure gleichfalls etwas Ammoniak hinzugefügt worden, wurde mittels salpetersauren Baryts die Schwefelsäure bestimmt. Aus diesen Niederschlägen wurde der Kalk und die Schwefelsäure berechnet. Auf 1 Atom Kalk mussten nun 3 Atome Schwefelsäure kommen, und dieses war in der That der Fall*. *(Arch. d. Ph. XXXIII. p. 286—292.)*

Beiträge zur Lehre vom spec. Gewichte des Harns, von Fr. Simon.

Es ist allgemein anerkannt, dass es sehr wünschenswerth wäre, wenn man aus dem spec. Gewichte des Harns einen sichern Schluss

* Warum sind die Resultate nicht mitgetheilt? D. Red.

Digitized by Google

auf die Gesammtmasse der festen Bestandtheile darin machen könnte, man würde dadurch ein grosses Erleichterungsmittel für das Studium des Harns gewinnen. In der That haben auch bereits Becquerel im Allgemeinen, Henry in specieller Beziehung auf diabetischen Harn Tabellen mitgetheilt, welche aber schon untereinander sehr abweichen, indem eine Zunahme des spec. Gew. um 0,001 bei Becquerel einer Zunahme von 1,6, bei Henry von 2,5 pro Mille fester Bestandtheile im Harne entspricht; ja nach Lehmann's Resultaten scheint es, als ob das Wachsen zuweilen noch stärker wäre. Wenn es also überhaupt möglich ist, in dieser Beziehung zu brauchbaren Tabellen zu gelangen — wogegen freilich der Umstand *a priori* spricht, dass das spec. Gew. des Harns ein Resultat aus den sehr verschiedenen spec. Gewichten verschiedener Bestandtheile ist und also eigentlich eben so wenig einen sichern Aufschluss über die ganze Menge fester Bestandtheile geben kann, wie z. B. das spec. Gew. des Bieres, — so beruhen doch jedenfalls die vorhandenen auf zu wenigen Versuchen. Der Verf. giebt hier einen Beitrag von 64 Bestimmungen des spec. Gewicht in sehr verschiedenen Fällen. Er war dabei bemüht, alle aus der verschiedenen Temp. des Harns, der Veränderung des Harns beim Verdampfen, der hygroskopischen Eigenschaft des Harnrückstandes u. s. w. hervorgehenden Fehler möglichst zu vermeiden. Er verfährt bei dergl. Bestimmungen auf folgende Weise: Der Harn wird so frisch als möglich in einem genauen, vorher geprüften 500 Gran Glas gewogen und zwar bei 15° R. Zum Verdampfen bedient man sich ganz kleiner dünner Porzellanschalen, die 6 bis 7 Grammen wiegen, deren Rand abgeschliffen ist und mit einer abgeschliffenen Glasplatte bedeckt werden kann. Nachdem das Schälchen mit der Glasplatte gewogen worden, wird eine geringe Menge Harn hinein gethan, etwa 0,7 bis 1,5 gr. und mit aufgelegter Glasplatte gewogen. Ist die Menge des Harns auf diese Weise bestimmt, so verdampft man ihn im Wasserbade nahe zur Trockne, und bringt das Schälchen unter die Luftpumpe über Schwefelsäure zum Austrocknen; nach 36 bis 48 St. ist der Rückstand vollständig trocken. Die Schale wird nun unter der Luftpumpe vorgenommen, schnell mit dem Glasplättchen bedeckt und so gewogen, dann der Harnrückstand ausgewaschen und Schälchen mit Glasplatte wieder gewogen; was an dem zuerst genommenen Gewichte fehlt, entspricht dem trocknen Harnrückstande.

Normaler Harn:	Rückstand pr. M.
1. Getränkharn von B.* 38 Jahre, sehr schwach gefärbt, fast wasserhell und schwach sauer reagirend. Spec. Gewicht 1003,7	9,604
2. Getränkharn von A., 35 Jahre alt. Spec. Gew. 1005,5.	10,77
3. Harn eines 6jährigen Knaben, am Tage gelassen, blass, schwach sauer reagirend. Spec. Gew. 1006,6.	14,00

* Die einzelnen Personen werden mit Buchstaben bezeichnet, damit man die von ein und derselben Person gewonnene Harnflüssigkeit vergleichen kann.

Digitized by Google

Rückstand pr. M.

4. Harn von A., am Vormittage gelassen, blassgelb, stark sauer, setzt nach 24 St. eine ansehnliche Menge Harnsäure-Krystalle ab. Spec. Gew. 1007,2 13,74
5. Harn von C., 21 Jahre alt; hell u. wässrig von schwach saurer Reaction. Spec. Gew. 1008,2. 16,2
6. Harn von A., Vormittags gelassen, blass, etwas trübe von Blasenschleim, schwach sauer. Spec. Gew. 1009,05. 18,67
7. Harn von A., hell und wenig gefärbt, schwach sauer. Spec. Gew. 1009,5. 19,27
8. Harn von A., Vormittags gelassen, hell bernsteingelb, gewöhnlich sauer. Spec. Gew. 1011,1. 21,29
9. Harn von einer Schwangeren, etwas trübe von Blasenschleim, ohne sogenanntes Kyestëin fast neutral. Spec. Gewicht 1012,2. 24,53
10. Harn von A., gegen Abend gelassen, klar und bernsteingelb, gewöhnlich sauer. Spec. Gew. 1014,4. 28,36
11. Harn von A., 2 Stunden nach Tische gelassen, ziemlich gesättigt von Farbe und stark sauer reagirend. Specif. Gewicht 1017,4. 39,61
12. Derselbe Harn von A., noch einmal verdampft. Specif. Gewicht 1017,4. 39,52
13. Harn von A., vor Tische gelassen, bernsteingelb sauer. Spec. Gew. 1017,9. 37,31
14. Harn von A., Morgens gelassen, bernsteingelb, gewöhnlich sauer. Spec. Gew. 1018,0. 38,16
15. Harn von A., bei rheumatisch katarrhalischer Affection früh Morgens gelassen, trübt sich beim Erkalten u. setzt ein Sediment von harnsaurem Ammoniak ab, reagirt stark sauer. Spec. Gew. 1018,2. 40,15
16. Harn von A., am Tage gelassen, klar bernsteingelb, sauer, Spec. Gew. 1018,22. 37,80
17. Harn von A., gegen Abend gelassen, bernsteingelb, gewöhnlich sauer. Spec. Gew. 1018,3. 38,58
18. Harn von A., Vormittags gelassen, bernsteingelb, gewöhnlich sauer. Spec. Gew. 1019,4 39,59
19. Harn von A., beim Aufstehen des Morgens und während der Nacht gelassen, nachdem am Abend vorher eine Drachme Benzoësäure genommen worden war. Harn dunkelgelb, klar, sehr sauer. Spec. Gew. 1019,8. 46,59
20. Harn von A., Nachmittags gelassen, bernsteingelb, gewöhnlich sauer. Spec. Gew. 1019,86. 39,60
21. Harn von A., am Tage gelassen, gewöhnlich dunkel. Spec. Gew. 1019,9. 41,95
22. Harn von A., vor Tische gelassen, klar, bernsteingelb, gewöhnlich sauer. Spec. Gew. 1020,0. 41,09
23. Harn von A., am Tage gelassen, ziemlich dunkel, stark sauer. Spec. Gew. 1020,42. 42,75

Digitized by Google

Rückstand pr. M.

24. Harn von A., am Tage gelassen, ziemlich dunkel, stark sauer. Spec. Gew. 1020,42. 42,98
25. Harn von A., Vormittags gelassen, ziemlich dunkel, stark sauer, klar. Spec. Gew. 1020,5. 43,32
26. Harn von D., Mann von 25 Jahren. Nachmittags gelassen, bernsteingelb, gewöhnlich sauer. Specif. Gewicht 1021,0. 40,91
27. Harn von A., bernsteingelb u. klar. Spec. Gew. 1021,5 43,05
28. Harn von A., bei einer rheumatisch-katarrhalischen Affection (wie bei 14) am Tage gelassen, dunkel, sehr sauer, bleibt beim Erkalten klar. Spec. Gew. 1021,6. 46,44
29. Harn von A., bernsteingelb, ziemlich stark sauer. Spec. Gew. 1022,03. 45,87
30. Harn von B., dunkel bernsteingelb, stark sauer. Spec. Gew. 1023,05. 46,64
31. Harn von A., dunkelgelb, stark sauer. Specif. Gewicht 1023,3. 44,44
32. Harn von A., bei einer rheumatisch katarrhalischen Affection (wie bei 14 und 28), Vormittags gelassen, dunkelgelb, bildet nach einiger Zeit ein geringes Sediment von harnsaurem Ammoniak, sehr sauer. Spec. Gewicht 1023,6. 51,56
33. Harn von A., ziemlich dunkel u. sauer reagirend. Spec. Gew. 1025,3. 53,67
34. Harn von einer Schwangeren, tief bernsteingelb, schwach sauer. Spec. Gew, 1026,7. 54,50
35. Harn von B., braungelb, sauer. Spec. Gew. 1027,3. 58,82
36. Harn von einer 27jährigen gesunden Frau, frisch klar u. dunkelgelb, beim Stehen ein bedeutendes Sediment von harnsaurem Ammoniak bildend. Spec. Gew. 1032,7. 71,32
37. Harn von einem 5jährigen gesunden Mädchen. Harn beim Lassen klar, ziemlich dunkelgelb, sauer, beim Erkalten sich stark trübend von ausscheidendem harnsaurem Ammoniak. Spec. Gew. 1033,62. 72,17

Harn in Krankheiten.

38. Harn von einem 15jährigen Knaben, der an *Diabetes insipidus* leidet, wasserhell klar, lässt Reagenspapier ohne Veränderung, enthält keine Spur Zucker. Specif. Gew. 1002,7. 4,87
39. Harn von einem 3jährigen rhachitischen Kinde, blass, schwachsauer, ohne Sediment. Spec. Gew. 1006. 12,85
40. Harn eines Knaben von 8 Jahren. Oedem der untern Extremitäten und des Gesichts, Fieberparoxysmen, die auf Intermittens vermuthen lassen. Albumin ist nicht im Harn zugegen, dieser selbst blass, schwach sauer. Spec. Gew. 1008. 17,24

Digitized by Google

Rückstand pr. M.

41. Harn eines Mannes von 48 Jahren; allgemeines Oedem der röthliche Harn enthält etwas Albumin u. eine geringe Menge Blut. Spec. Gew. 1008,7. 20,07
42. Harn eines an Albuminurie u. wahrscheinlich brigthscher Nervendegeneration leidenden Mannes. Der Harn hell, ohne Sediment und nur wenig Albumin enthaltend. Spec. Gew. 1009,0. 20,00
43. Harn bei heftiger Dysenterie; hell, ohne Sediment, schwach sauer. Spec. Gew. 1009,9. 21,04
44. Harn von einem mit entzündlicher Affection der Respirationsorgane behafteten Manne, bei dem zugleich Oedem der Füsse; der Harn in sehr grosser Menge (bis zu 130 Unzen in 24 Stunden) gelassen, blass, sauer u. schwach eiweisshaltig. Spec. Gew. 1010,04. 19,13
45. Harn von einer Frau, die an *Arthritis* leidet; gebraucht Benzoësäure, blass, etwas trübe vom Blasenschleim, ohne Harnsäure. Reaction sauer. Spec. Gew. 1011,65. 21,62
46. Harn von demselben Manne wie № 41, etwas trüber als der obere und reicher an Albumin. Specif. Gewicht 1011,7. 21,23
47. Harn von einem jungen Manne mit Rückenmarksaffection, der Harn blass und ammoniakalisch riechend, ist getrübt von gefällten Erdphosphaten; er wurde bei sehr gelinder Wärme verdunstet und dann unter der Luftpumpe vollständig eingetrocknet. Spec. Gew. 1012,15. 23,45
48. Blutharn von einem 35jährigen Mann. Spec. Gew. 1013,4. 26,33
49. Harn von derselben Frau wie in № 45, die an Gicht leidet, bevor sie Benzoësäure gebraucht hat; der Harn hell, ziemlich klar, schwachsauer mit geringen Schleimflocken. Spec. Gew. 1013,85. 23,27
50. Harn von einer Frau, die an *Osteomalacie* leiden soll, in welchem jedoch die phosphorsauren Salze, statt vermehrt, vermindert waren. Spec. Gew. 1013,9. 23,41
51. Harn bei *Pneumonie*, stark sauer ohne Sediment, von röthlich gelber Farbe. Spec. Gew. 1014,70. 31,04
52. Harn bei *Arthritis*; es wird Benzoësäure in geringer Menge gebraucht, harnsauer, bernsteingelb, ziemlich blass. Spec. Gew. 1015,5. 33,71
53. Harn von einem 3jährigen rhachitischen Kinde, trübe, fast neutral. Spec. Gew. 1015,5. 27,27
54. Harn von einem 38jährigen Manne mit *Diabetes*. Der Harn blass, schwach sauer. Spec. Gew. 1016,0. 39,06
55. Harn von einem an Gicht leidenden Manne, tief bernsteingelb, ohne Sediment, stark sauer. Spec. Gew. 1017,5. 37,61
56. Harn eines an *Diabetes* leidenden Mannes, hell und wenig trübe. Spec. Gew. 1021,5. 50,00

Digitized by Google

Rückstand pr. M.

57. Harn von dem Knaben wie № 40, sehr trübe und bald ein starkes Sediment von harnsaurem Ammoniak bildend, sehr sauer. Spec. Gew. 1022,26. 54,26
58. Harn bei akutem Rheumatismus, dunkelgelb, stark sauer, ohne Sediment. Spec. Gew. 1024,6. 55,46
59. Harn von einem mit Lungenabscess behafteten Manne, sehr dunkel und sauer, ohne Sediment. Spec. Gew. 1025,7. 59,08
60. Harn einer an *Phthisis* leidenden Frau, rothgelb, sehr sauer, bildet ein starkes Sediment aus harnsaurem Ammoniak. Spec. Gew. 1027,1. 68,51
61. Von demselben Harn. 68,91
62. Harn bei *Pleuritis* (Mann von 35 Jahren) flammend roth ohne Sediment, stark sauer. Spec. Gew. 1027,2. 65,60
63. Harn von einem 41jährigen Manne an *Pneumonie* leidend. Harn flammend roth, klar ohne Sediment. Spec. Gew. 1028,3. 64,40
64. Harn eines an *Diabetes* leidenden Mannes (wie № 56). Spec. Gew. 1032,5. 76,57

(Fr. Simons Beiträge zur physiol. Chemie I. p. 77—92.)

Kleinere Mittheilungen.

Untersuchung eines bei Bereitung des *Extr. Card. Benedict.* gebildeten Absatzes, von Geiseler. Der Verf. liess das Kraut 24 St. mit wenig kaltem Wasser maceriren und wandte dann erst heisses W. an, wie er gewöhnlich zu thun pflegt. Beim Abdampfen der Auszüge von $12^1/_2$ Pfund Kraut bis auf 10 Pfd bildete sich ein schmutzig-grüner, mit der Concentration zunehmender Absatz, offenbar derselbe, den schon Soltmann 1815 untersucht hat. Es wurden im Ganzen 8 Unzen gesammelt, beim weitern Eindampfen aber (welches schliesslich 60 Unzen Extract lieferte) wurde der Absatz nicht weiter abgesondert. Der Absatz enthielt in 100 Th. 8,1 Gyps, 46,0 andere Kalksalze, 4,0 Eisenoxyd, 3,4 Farbstoff, 1,0 wachsartiges Fett, 3,0 Chlorophyll, 6,0 Harz, 13,5 coag. Eiweiss, 15,0 Extractivstoff, in Alkohol leicht, in W. schwer löslich. (*Arch. der Ph. XXXIII. p.* 159—163.)

Milch in Zinkgefässen hatte nach Stägigem Stehen in einem von Geiseler untersuchten Falle so viel Zink aufgelöst, dass man aus 26 Unzen derselben 2 Gran Zinkoxyd abscheiden konnte — welches nicht blos in den Molken war, sondern z. Th. auch in den Käsestoff mit überging. Das Zinkoxyd ist als milchsaures in den Molken enthalten, es geht also nicht in die Butter über, da es beim Auswaschen entfernt wird. In den Käse dagegen geht das Zink als unlösliches Kasein-Zinkoxyd über. Grosser Nachtheil für die Gesundheit würde also wohl nur bei unmittelbarem Genusse der dick gewordenen Milch zu befürchten sein. Indessen will damit der Verf. nicht sagen, dass die Anwendung von Zinkgefässen zu Aufbewahrung der Milch zu vertheidigen sei. (*Arch. der Pharm. XXXIII. p.* 164—166.)

Digitized by Google

Tinct. Rhei aquosa. Da sich die *Tinct. Rhei aquosa* um so schlechter aufbewahren lässt, je verdünnter sie ist, in concentrirtem Zustande dagegen sich recht gut hält, so empfiehlt Busse, sich eine *Tinct. Rhei duplex* zu bereiten und von dieser nur allemal die erforderliche Menge mit dest. Wasser zu verdünnen. Die *Tinct. duplex* hält sich 6—8 Wochen ganz gut und giebt auch nach Verdünnung mit destillirtem Wasser weder eine Trübung noch bemerkenswerthen Bodensatz. (*Arch. der Pharm. XXXIII. p.* 167—168.)

Benzoësäuregehalt der *Benzoë* von Siam. Die aus breitblättrigen Stücken zusammengebackene Benzoë von Siam, welche neuerdings im Handel vorkommt, verhält sich wesentlich ganz wie andere Benzoë. Nach einigen Versuchen, welche Wackenroder damit anstellen liess, konnte man durch Behandlung mit kohlensaurem Natron 5 p. c. Benzoësäure daraus ausziehen, und der Rückstand gab durch Kochen mit Kalkhydrat und vielem W. u. s. w. noch 4 p. c. reine Benzoësäure, so dass also auch im Benzoësäuregehalte kein Unterschied zwischen dieser Benzoësorte und der früher bekannten Statt findet. (*Arch. der Pharm. XXXIII. p.* 169—170.)

Die Krystallisation des Ammoniakbrechweinsteins, welcher nach Buchner jun. ganz dem Kalibrechweinsteine analog constituirt ist (N_2 H_4O statt KaO), ebenfalls an der Luft trübe und porcellanartig wird und nur sein Krystallwasser etwas schwieriger verliert, übrigens wegen seiner leichtern Löslichkeit in Wasser, als der Kalibrechweinstein, die Aufmerksamkeit der Aerzte sehr verdient, findet nach B. jun. erst Statt, wenn die Auflösung bis zur Gallertconsistenz abgedampft ist. V. Kobell fand die Krystalle denen des Kalibrechweinsteins vollkommen isomorph. (*J. f. pr. Chem. XXVIII. p.* 483—486.)

Anzeiger.

Die Gebühren für die Zeile oder deren Raum sind 2 Ngr. — Alle angezeigten Bücher sind durch ***Leopold Voss*** in ***Leipzig*** zu beziehen.

Gold, Platin und Silberflüssigkeit,

so wie auch

Gold, Platin und Silbersalz in Pulverform

zur augenblicklichen, hydroelektrischen Contacts-Vergoldung, Platinirung und Versilberung ohne galvanischen Apparat; von Eisen, Kupfer, Messing, Neusilber, Silber u. s. w. Gold und Platin die Flasche von 2 Unzen 40 kr., dito Pulver 30 kr., Silberflüssigkeit die Flasche dito 20 kr., dito Pulver 15 kr. Lampenapparat dazu 30 à 36 kr. zu haben

nebst Anweisung bei

W. BATKA

in Prag am Bergstein 357. Wien Apotheke zum Engel, am Hof 324. Nürnberg bei Herrn Chr. Sriehm, Berlin, polytechn. Agentur, Triest, bei Herrn J. B. Fentler. Hamburg bei Herrn H. W. Dieckmann. Leipzig in Tauber's physikalischem Institut.

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Hirschfeld.**

Digitized by Google

Pharmaceutisches Central Blatt.

20. Mai 1843. № 22.

Redaction: *Dr.* A. Weinlig.

INHALT. Ueber Fluorborsäure und Borfluorwasserstoffsäure, von Berzelius. — Ueber die Oxydation des Phosphors durch Salpetersäure, von Reinsch. — Ueber die Verbindungen des Stickstoffoxyds mit Säuren, von H. Reinsch. — Beiträge zur Geschichte der Milchsäure von Lipowitz. — Ueber die Analyse der Kuhmilch und die Salze der letzteren, von Haidlen. — Verbindung wasserhaltiger Cyansäure mit Chlorwasserstoff, nach Woehler.

KL. MITTH. Bereitung der Salpetersäure aus Chilisalpeter von H. Oenicke. — Lutum für Säuren, nach Oenicke. — Entfärbung des essigs. Kalis von H. Oenicke. — Bereitung des Chlorwassers, von Oenicke. — Bereitung von *Extr. Chinae frigide par.* von Oenicke. — Krystallisirtes Rose'sches Metall.

Ueber Fluorborsäure und Borfluorwasserstoffsäure, von Berzelius.

Die Zusammensetzung des Fluorborgases ist ohne Zweifel $= BF_6$. Ist nämlich das spec. Gew. des Sauerstoffs $= 1{,}1052$ nach Wrede, so ist unter der Annahme, dass alle elementaren Gase gleiche Anzahl einfacher Atome enthalten, das spec. Gew. des hypoth. Borgases (Atomgewicht 489,153) $= 1{,}50435$, das des Fluors $= 1{,}2928$. Es ist aber bei Annahme einer Condensation von 7:4, $\frac{1{,}50435 + 6 \cdot 1{,}2928}{4} = 2{,}3153$, und nach Dumas ist das spec. Gewicht des Fluorborgases $= 2{,}3124$. Eben so ergiebt sich für Chlorborgas nach derselben Rechnungsweise das spec. Gew. 4,03659, während Dumas 4,03532 gefunden hat *.

Dieses Borsuperfluorid BF_6 löst sich bekanntlich bis zur Sättigung in Wasser ohne Absatz von Borsäure auf, oder löst die anfänglich abgesetzte Borsäure später wieder auf; während bei ungesättigter Lösung $^1/_4$ des Borsuperfluorids zersetzt, Borsäure abgeschieden, dafür Wasserstoff aufgenommen und in der Flüssigkeit die durch Berzelius bekannt gewordene Borfluorwasserstoffsäure gebildet wird. Es

* **Führt man die Berechnungen auf gleiche Art für Fluorsilicium und Chlorsilicium durch, so stimmt die Rechnung dann mit der Erfahrung, wenn man eine Condensation 7 : 3 annimmt.**

Digitized by Google

fragt sich nun, ist die gesättigte Lösung im ersten Falle eine unveränderte Auflösung des Gases — die dann von Basen zersetzt werden müsste, oder enthält sie eine Verbindung von Fluorwasserstoff, Borsäure und Wasser; im letzten Falle müsste sie Doppelsalze von der Form BO_3, $RO + 3F_2R$ geben, welche sich auch direct hervorbringen lassen würden.

Berzelius löste also 1 Atomgewicht NaO, BO_3 und 3 Atomgewichte Fluornatrium, so wie 1 Atomgewicht Borax und 6 Atomgewichte Fluornatrium, welche Salze kurz vor der Wägung geglüht worden waren, zusammen in siedendem Wasser auf und überliess sie der Krystallisation beim Abdunsten in gelinder Wärme. Dabei schoss die Flüssigkeit bis zum letzten Tropfen in regelmässigen Krystallen von einer einzigen Art an, ohne dass sich irgend ein anderes Salz ausschied. Beide Doppelsalze sind durchsichtig, an der Luft unveränderlich, verlieren aber ihr Krystallwasser und werden weiss, ohne an einem 40° C. warmen Ort zu zerfallen. Die Krystallform beider ist gleich, bestehend in vierseitigen, dem Ansehen nach rechtwinkligen Prismen, am Ende schief abgestumpft, und mit zwei abgeschnittenen Ecken. Sie reagiren alkalisch und schwellen, ohne zu schmelzen, etwas auf, aber bedeutend weniger als die einfachen borsauren Salze. Das vor dem Löthrohr geschmolzene Salz gesteht zu einem durchsichtigen Glase.

Das Salz, welches aus $NaO, BO_3 + 3NF_2$ gebildet worden, wurde im Platintiegel bis zum Schmelzen erhitzt. Es verlor dabei 27 pCt. an Gewicht, entsprechend der Formel $3NaF_2 + NaO, BO_3 + 8H$, die 27,26 Procent Wasser angiebt. Die geschmolzene Masse füllte sich beim Erkalten langsam mit kleinen milchweissen, kubischen Körnern, und blieb nur in den dünnen Kanten durchsichtig, wenn es schnell gestand. Beim Auflösen in kaltem Wasser hinterliess es eine durchscheinend körnige Salzmasse, die wie Borfluornatrium aussah, sich aber als kleine Krystalle von Fluornatrium erwies, welche, wenn sie mit der, durch eine hinreichende Menge Wasser verdünnten Flüssigkeit gekocht wurden, sich wieder auflösten und beim Abdunsten ein Doppelsalz in klaren, mit sehr vielen Flächen versehenen Krystallen lieferten.

Das Salz von $6NaF_2 + NaO, 2BO_3$ verlor beim Glühen 35,8 pCt., entsprechend 22 Atomen Wasser, welches nach Rechnung 35,94 pCt. beträgt*, gemäss der Formel: $(3NaF_2 + NaO, BO_3 + 8\,sq.) + (3NaF_2 + BO_3, 2H_2O + 12\,aq.)$.

Die Vertheilung des Wassers zwischen den beiden Verbindungen ist sicher willkührlich, und kann 10 At. in jeder betragen, da es nicht erwiesen, dass der Krystallwassergehalt in dieser Verbindung derselbe ist als in dem für sich angeschossenen Salze. Die geschmolzene Masse dieses Salzes enthielt auch einige milchweisse Krystalle von Fluorcal-

* Dass bei diesem Versuche der Wassergehalt etwas zu klein ausgefallen, rührt von der Eigenschaft des Salzes her, in trockner Luft etwas Krystallwasser an der Oberfläche zu verlieren und dadurch trübe zu werden.

Digitized by Google

cium, zwischen welchen das Uebrige durchsichtig war. Diese wiederum in siedendem Wasser aufgelöst, schoss beim Erkalten bis auf den letzten Tropfen an, ohne Borfluornatrium abzusetzen und ohne Anlass zu der Vermuthung zu geben, dass beim Glühen des Salzes etwas Fluorbor gebildet worden und fortgegangen sey.

Das letzte Glied in dem eben angeführten Salze enthält eine Verbindung von Fluornatrium mit borsaurem Wasser, in demselben relativen Verhältnisse wie zwischen dem borsauren Wasser und der Fluorwasserstoffsäure in der oben erwähnten Fluorborsäure. Es fragt sich nun: Kann diese Verbindung für sich bestehen? Um diese Frage zu beantworten, löste B. 1 Atomgewicht lufttrockene krystallisirte Borsäure, und 3 Atome geglühten Fluornatriums zusammen in siedendem Wasser auf und dunstete die Lösung in gelinder Wärme ein, da dann beim Erkalten und später bei fortgesetzter freiwilliger Abdunstung die Verbindung in Krystallen anschoss, ganz den vorhergehenden Salzen gleich, ohne dass Fluornatrium oder Borsäure für sich anschoss; leider konnte man aber den Wassergehalt nicht mit Bestimmtheit ermitteln, da beim Schmelzen des Salzes Borsuperfluorid entwickelt ward. Das Salz hatte nicht die Eigenschaft, in warmer Luft zu verwittern. Die Krystalle gehörten zum rhomboëdrischen Systeme.

Es ist übrigens bemerkenswerth, dass die Borate und Fluorüre der Gegenwart des Wassers zu bedürfen scheinen, um in Verbindung gehalten zu werden, und dass sie im geschmolzenen Zustande durch die Krystallisationskraft beim Erkalten von einander getrennt werden. Aufgelöst in Wasser, geben sie mit Erd- und Metallsalzen Niederschläge, welche in den meisten Fällen wieder aufgelöst werden, sobald eine gewisse Menge des Fällmittels hinzukommt. Setzt man viel Wasser hinzu, so löst sich der Niederschlag wieder auf, aber gewöhnlich mit Hinterlassung einer kleinen Portion abgeschiedenen Fluorürs. Die Auflösung von $NaO, 2BO_3 + NaF_2$ giebt mit Chlorcalcium einen Niederschlag von Fluorcalcium, erkennbar sowohl an der gallertigen Beschaffenheit als an der Eigenschaft, nach dem Waschen und Trocknen mit Schwefelsäure freie Fluorwasserstoffsäure zu entbinden.

B. schmolz Borax mit Fluorcalcium in dem zur Bildung des Doppelsalzes nöthigen Verhältnisse zusammen, mit Zusatz von einem kleinen Ueberschusse an Borax, pülverte das Glas, und destillirte dasselbe in einer Glasretorte mit einer hinreichenden Menge concentrirter Schwefelsäure, wobei zugleich freie Borsäure mit der Säure überging. Die Retorte ward nicht angegriffen. Die überdestillirte Säure wurde, in der Absicht, die Borsäure zu binden, in einem Platintiegel mit reiner Fluorwasserstoffsäure verdünnt, zur Vertreibung der Fluorwasserstoffsäure im Wasserbade verdunstet, und darauf in dem mit umgekehrtem Deckel bedeckten Tiegel eine gute halbe Stunde über einer Weingeistflamme gekocht, wobei sich ein grosser Theil der Säure unter dickem Rauche verflüchtigte. Man liess die Säure unter einer Glasglocke über concentrirter Schwefelsäure erkalten. Sie hatte bei + 18° C. ein spec. Gewicht von 1,5842. Von dieser Säure wurden 10,511 Grm. abgewogen, mit W. verdünnt, und, in einem Platintiegel,

Digitized by Google

auf 75,175 Grm. frisch geglühten gepulverten Bleioxyds gegossen. Das Gemenge wurde in gelinder Wärme abgedunstet, unter bisweiligem Umrühren eingetrocknet und darauf die Masse im Tiegel geschmolzen. Sie wog nun 81,54 Grm. und hatte folglich 4,176 Wasser abgegeben. Sie hatte also bestanden aus:

Borsuperfluorid	60,27
Wasser	39,73.

Aber von diesem Wasser war ein Theil als Sauerstoff in der Borsäure und als Wasserstoff in der Fluorwasserstoffsäure gewesen. Ein Atom Borsuperfluorid wiegt 837,606, und dieses war, nach dem angegebenen relativen Verhältnisse, verbunden gewesen mit 544,41 Th. Wasser, was, mit einer Abweichung von 18,0 fünf Atomen Wasser entspricht, die 562,4 wiegen. Diese geringe Abweichung zeigte sich bei der Prüfung als herrührend von einer in der angewandten Fluorborsäure enthaltenen ganz geringen Portion Schwefelsäure. Hieraus folgt also, dass Fluorborsäure von 1,5842 spec. Gewicht aus 1 Atom Borsäure, 3 Doppelatomen Fluorwasserstoffsäure, wozu 3 Atome W. gehen, und 2 Atomen Wasser besteht.

Das Resultat dieser Untersuchung ist also, dass Thénard und Gay-Lussac's Fluorborsäure aus 3 Aequivalenten Fluorwasserstoffsäure und 1 Aequivalent Borsäure besteht, und deren Salze eine Verbindung von einem Sauerstoffsalze und einem Haloïdsalze darstellt. Dagegen ist die von Berzelius beschriebene Borfluorwasserstoffsäure, welche entsteht, wenn concentrirte Fluorwasserstoffsäure Borsuperfluoridgas absorbirt, eine gekoppelte Fluorwasserstoffsäure, deren Koppelung Borsuperfluorid, zusammengesetzt aus 1 At. von jedem Bestandtheile, ist, und deren Salze keinen Sauerstoff enthalten, sondern aus 1 Atom Fluorür, verbunden mit 1 Atom Borsuperfluorid, bestehen. Die Kieselfluorwasserstoffsäure ist auf gleiche Weise eine gekoppelte Fluorwasserstoffsäure, deren Koppelung Kieselsuperfluorid ist, aber aus 3 Atomen Fluorwasserstoffsäure und 2 Atomen Kieselsuperfluorid besteht. *(Pogg. Ann. LVIII. p. 503—512.)*

Ueber die Oxydation des Phosphors durch Salpetersäure, von Reinsch.

Bei aufmerksamer Beobachtung dessen, was bei langsamer Oxydation des Phosphors durch gewöhnliche Salpetersäure Statt findet, überzeugt man sich leicht, dass der Phosphor nicht unmittelbar zu Phosphorsäure, sondern vorher zu Phosphoroxyd und phosphoriger S. oxydirt wird. Folgende Versuche dienen zu Aufklärung des verschiedenen Ganges der Phosphoroxydation, je nachdem man die Luft zutreten lässt, oder nicht, die Temperatur erhöht oder nicht.

1. Ein Theil Phosphor wurde unter 75 pCt. Weingeist geschmolzen und mit diesem bis zum Erkalten geschüttelt, wodurch er in ein gröbliches Pulver verwandelt wurde; nachdem der Weingeist abgegos-

Digitized by Google

sen und das Phosphorpulver durch wiederholtes Waschen mit Wasser vom anhängenden Alkohol befreit worden war, wurde es mit 6 Theilen reiner Salpetersäure von 30° Beck in einem langhalsigen Kölbchen übergossen und unverstopft bei einer Temperatur, welche von + 3° bis + 7° R. wechselte, der Ruhe überlassen. Während der ersten Nacht hatten sich die Phosphorstückchen mit vielen Bläschen besetzt und eine gelbröthliche Farbe angenommen; als man das Gemenge umschüttelte, lösten sich die Bläschen ab und nun schien die Säure keine Wirkung mehr auf den Phosphor auszuüben, denn während 3 Wochen hatte sich kein einziges Luftbläschen mehr gebildet. Die Säure hatte sich nicht im Geringsten gefärbt und der Phosphor mit einer feinen Oxydschicht überzogen.

2. 1 Th. Phosphor wurde, ganz wie im vorigen Versuche, mit Alkohol behandelt und mit 6 Theilen reiner Salpetersäure von der angegebenen Concentration in einem ähnlichen Kölbchen übergossen, welches sogleich mit einem luftdicht schliessenden Korke und einer Gasentbindungsröhre versehen wurde, die in einem pneumatischen, mit W. gefüllten Apparat tauchte. Während der ersten Nacht hatten sich sehr viele Bläschen gebildet und die Flüssigkeit hatte eine grünliche Farbe angenommen, während der von der Flüssigkeit nicht erfüllte Theil des Kölbchens mit rothen Dämpfen angefüllt war; man stürzte nun über die Gasentwicklungsröhre ein mit Wasser gefülltes Fläschchen, um das sich entwickelnde Gas aufzufangen. Die Einwirkung der Säure auf den Phosphor wurde immer lebhafter, binnen 8 Stunden war etwas mehr als 1 Cubikzoll Gas entwickelt worden. Das mit Gas angefüllte Fläschchen wurde in eine Lösung von Eisenvitriol gebracht; nach Verlauf von einigen Stunden war das Gas bis auf eine kleine Luftblase absorbirt worden, während sich die Lösung dunkelbraun gefärbt hatte, es bestand demnach aus reinem Stickstoffoxyd. Während der zweiten Nacht hatte sich die Säure schön blau gefärbt, die Gasentwicklung hatte noch zugenommen, so dass am andern Tage in derselben Zeit 1½ Cubikzoll reines Stickstoffoxydgas aufgefangen werden konnten. Die Oxydation dauerte gegen 14 Tage unter beständiger Gasentwicklung fort, ohne dass die Säure ihre blaue Färbung verloren hatte; allein an einem Tage waren die Sonnenstrahlen auf das Kölbchen gefallen, wodurch die Gasentwicklung etwas vermehrt worden war, während sie in der Nacht geringer wurde, wodurch W. in das Kölbchen gezogen wurde; dadurch war die Säure mit der Hälfte ihres Volumens Wasser verdünnt worden und hatte ihre blaue Färbung verloren, dennoch ging die Gasentwicklung, jedoch bedeutend schwächer als früher, fort. Der Phosphor hatte dabei keine gelblichrothe Farbe angenommen, sondern war fast ganz weiss geworden.

Das eigenthümliche Verhalten des Phosphors beim Zutritte der Luft, während niedriger Temperatur nur schwach von Salpetersäure angegriffen zu werden, scheint mit der Oxydation desselben in Verbindung zu stehen, ein anderer Grund möchte noch der sein, dass sich die entwickelnde salpetrige Säure durch den Einfluss der Luft immer

Digitized by Google

sogleich wieder in Salpetersäure verwandelt, die Oxydation der Körper aber nach Millon von der salpetrigen Säure abhängt.

Die Ueberziehung des Phosphors mit einer dünnen Oxydschicht lässt sich sehr schnell bewerkstelligen, wenn man das offene Gläschen dem Einflusse der Sonnenstrahlen aussetzt.

3. 1 Theil Phosphor wurde mit 6 Th. reiner Salpetersäure in einem ähnlichen, mit Gasentwicklungsröhre versehenen Kölbchen übergossen und hierauf zum Kochen erhitzt. Die Einwirkung der Säure war sehr lebhaft, so dass sie öfters überzusteigen drohte; das sich dabei reichlich entwickelnde Gas wurde unter Wasser aufgefangen und mit einer Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul in Berührung gebracht. Es wurde davon nur der vierte Theil absorbirt und die Lösung schwach braun gefärbt. Das rückständige Gas war keinesweges Stickstoffoxydul, sondern reines Stickgas. Da sich bei niedriger Temperatur eine Verbindung von Salpetersäure mit Stickstoffoxyd bildet, so ist diese bei höherer Temperatur vermieden und es entsteht durch Zersetzung des Stickstoffoxyds, welches seinen ganzen Sauerstoff an den Phosphor abgiebt, Phosphorsäure; ein anderer Theil Stickoxydgas verbindet sich mit der Phosphorsäure zu phosphorsaurem Stickoxyd und ein geringer Theil desselben entweicht endlich mit dem sich bildenden Stickgase.

4. 1 Theil Phosphor wurde nach und nach in 6 Th. kochende reine Salpetersäure, welche sich in einer sehr geräumigen tubulirten Retorte befand, eingetragen; der Hals der Retorte mündete in eine nicht dicht schliessende Vorlage, so dass die atmosphärische Luft ungehindert zuströmen konnte; der Tubulus der Retorte war nur ganz locker mit einem eckigen Glasstöpsel verschlossen, so dass auch durch diesen die Luft auf die Säure wirken konnte. Es entwickelten sich dabei fortwährend rothe Dämpfe, welche sich in dem Halse des Kolbens verdichteten und eine dunkelblaue Flüssigkeit bildeten. Die Oxydation des Phosphors geht auf diese Weise viel schneller von Statten als bei abgeschlossener atmosphärischer Luft. Aus der grossen Menge sich bildender salpetriger Säure ergiebt sich hinlänglich, dass hierbei eine grosse Menge Stickstoffoxyd entwickelt werden müsse, es wirkt deshalb hier der atmosphärische Sauerstoff mit ein, welcher von der kochenden Säure immer absorbirt wird und die Oxydation des Phosphors zugleich mit befördert, nur bei abgeschlossener Luft scheint der Phosphor zersetzend auf das Stickoxydgas einzuwirken.

5. 1 Th. Phosphor wurde mit 6 Th. reiner, zuvor mit eben so viel Wasser verdünnter Salpetersäure übergossen und die Flüssigkeit zum Kochen erhitzt; dabei entwickelten sich viele weisse Dämpfe von phosphoriger Säure und nur sehr wenig Stickstoffgas. Lässt man die Dämpfe aus der Röhre in die Luft streichen, so leuchten dieselben, sie enthalten aber keinesweges Phosphorwasserstoffgas, wie Einige der Meinung waren, sondern phosphorige Säure mit mechanisch fortgerissenem Phosphordampfe, was sich leicht daran erkennen lässt, dass sich, wenn die Röhre unter Wasser gebracht wurde, eine Menge feiner Phosphorflöckchen abschieden. Nachdem die Flüssigkeit ½ Stunde

Digitized by Google

gekocht hatte, war der Phosphor fast noch gar nicht angegriffen worden. *(J. f. pr. Chem. XXVIII. p. 385—390.)*

Ueber die Verbindungen des Stickstoffoxyds mit Säuren, von H. Reinsch.

Durch H. und A. Rose ist uns das schwefelsaure, durch Fritzsche das blaue salpetersaure Stickstoffoxyd (salpetrige Säure?) näher bekannt geworden. Durch seine Versuche über Oxydation des Phosphors war es dem Verf. sehr wahrscheinlich geworden, dass auch ein phosphorsaures Stickstoffoxyd bestehe, und diess veranlasste ihn zu weitern Versuchen über diese und andere Verbindungen des Stickstoffoxyds mit Säuren.

Phosphorsäure und Stickstoffoxyd. Der Verf. brachte in eine $1\frac{1}{2}$ Linien im Durchmesser haltende, einige Male knieförmig gebogene Glasröhre etwas syrupdicke reine Phosphorsäure, und liess hierauf eine Zeit lang Stickstoffoxydgas hindurchstreichen. Dabei nahm die Säure mehr an Consistenz zu, so dass sie nach und nach an den Wänden der Röhre anhing, jedoch färbte sie sich nicht, wie es immer bei der Schwefelsäure geschieht, bläulich, sondern eher etwas dunkelgelb. Nachdem die Säure kein Gas mehr zu absorbiren schien, kühlte man die Röhre bis zu — 20° R. ab; die Säure wurde dabei fest, ohne jedoch eine Spur von Krystallisation wahrnehmen zu lassen. Nachdem die Röhre aus dem Abkühlungsapparate herausgenommen worden war, wurde die Säure wieder flüssig und senkte sich in die Knie der Röhre. Nach Verfluss einer halben Stunde waren in der Flüssigkeit feine Krystallnadeln entstanden, und nach 2 Stunden war die ganze Flüssigkeit bei einer Temperatur von + 6° R. zu einem Gewebe feiner Prismen erstarrt, welche bei gelinder Erwärmung sogleich schmolzen, sich aber bei der Abkühlung wieder bildeten. Ein Tropfen von den geschmolzenen Krystallen in Wasser gebracht, löste sich unter reichlicher Stickoxydgas-Entwickelung darin auf. Schwefelsaure Eisenoxydullösung wurde davon sogleich schwarzbraun gefärbt. Diese krystallinische Verbindung war demnach nichts Anderes als phosphorsaures Stickstoffoxyd. Man brachte hierauf einige Tropfen Wasser in die Röhre und erwärmte die Säure schwach, so dass sie sich mit dem Wasser vermischte; es schieden sich daraus während der Nacht lange Krystallnadeln ab, die sich auch trotz der Einwirkung der Luft über 14 Tage lang erhielten und sich nach Verlauf dieser Zeit auch noch als eine Verbindung von Stickoxyd mit Phosphorsäure erwiesen. Bei stärkerer Erhitzung werden sie sogleich in Stickoxydgas und Phosphorsäure zerlegt. Um das Verhalten der festen Phosphorsäure gegen Stickoxyd kennen zu lernen, liess R. das Gas über frisch geschmolzene, zu Pulver zerriebene Phosphorsäure streichen; es wurde jedoch dabei nur sehr wenig Gas absorbirt, da sich die Krystalle, nachdem das Gas über 2 Stunden lang über dieselben ge-

Digitized by Google

leitet worden war, ohne Gasentwickelung in Wasser lösten, ob sie gleich, wie durch Eisenvitriollösung erkannt wurde stickstoffoxydhaltig waren.

Stickstoffoxyd und Arseniksäure. Als der Verf. selbstbereitete Arseniksäure nach dem Schmelzen, abermaligem Auflösen in Wasser und Abdampfen bis zu einem dicken Syrup in eine knieförmig gebogene, an ihrem Ende in eine Kugel ausgeblasene Röhre gefüllt hatte, und Stickstoffoxyd hindurchstreichen liess, trübte sich die Säure bald, setzte ein weisses Pulver ab und nahm endlich eine bläuliche Farbe an. Nachdem die Säure mit dem Gase gesättigt schien, blieb die Röhre in einem Zimmer bei + 12° R. stehen; nach Verfluss von 2 Stunden hatte sich die Säure in eine feste, bläuliche, butterartige Masse verwandelt; durch Erhitzen schmolz sie zu einer klaren Flüssigkeit, während sich viel Stickstoffoxydgas entwickelte. Einige Tropfen davon, in Wasser gegossen, lösten sich nur langsam unter Blasenentwickelung von Stickoxydgas auf; die Lösung reagirte stark auf Eisenvitriol. Nach dem Erkalten wurde die Säure wieder butterartig, jedoch hatte sie ihre bläuliche Farbe verloren.

Stickoxydgas und Chromsäure. Ob sich gleich die Reaction von diesen beiden Körpern voraussehen liess, so wurde doch, da das Experiment stets das Entscheidendste ist, dasselbe angestellt und oben erwähnter Apparat mit höchst concentrirter Chromsäure gefüllt. Das Gas wurde im Anfange fast ganz von der Flüssigkeit verschluckt. Hierauf bildete sich ein grüner Rand, während sich Dämpfe von salpetriger Säure entwickelten, und nach wenigen Minuten war die Chromsäure in eine tief dunkelgrüne Flüssigkeit verwandelt worden; dennoch enthielt die Flüssigkeit viel Stickoxydgas aufgelöst.

Stickoxydgas und Weinsteinsäure. Lässt man über fein zerriebene Weinsteinsäure, welche man in eine enge Glasröhre gefüllt hat, Stickoxydgas streichen, so wird fast gar kein Gas absorbirt; untersucht man, nachdem das Gas einige Stunden über die Säure gestrichen ist, letztere, so findet man, dass sie nur Spuren davon aufgenommen hat. Anders hingegen verhält sich diese Säure in ihrer möglichst concentrirten Auflösung. Man bereitete eine solche dadurch, dass man Stücken der Säure in Wasser bei einer Temperatur von 30° R. löste, so dass jedoch ein Theil davon ungelöst blieb; aus dem dicken Syrup schieden sich selbst nach Verfluss einiger Tage keine Krystalle ab; hierauf liess man gegen 4 Stunden lang Stickoxydgas hindurch streichen, wobei die Flüssigkeit farblos blieb, sich aber eine grosse Menge feiner Gasbläschen an der Gasentwicklungsröhre ansetzten, und überliess dann die Lösung einer 12stündigen Ruhe. Nach Verfluss dieser Zeit hatten sich eine grosse Menge feiner, anscheinend vierseitiger, unter dem Mikroskope aber nur sehr plattgedrückter sechsseitiger, doppelt zugespitzter Krystallnadeln abgeschieden; diese lösten sich in Wasser mit nur sehr geringer Gasentwickelung auf, die Lösung reagirte aber auf schwefelsaure Eisenoxydullösung bräunend.

Die Krystalle besassen einen rein sauren Geschmack. Als man die anhängende Flüssigkeit durch Filtrirpapier weggenommen hatte,

Digitized by Google

fand sich, dass die Krystalle nur sehr schwach auf Eisenvitriol reagirten, dass diese demnach wohl nur etwas abgeändert krystallisirte Weinsteinsäure waren, während die nicht krystallisirte Flüssigkeit eine Verbindung von Stickoxyd mit Weinsteinsäure ist, da ein Tropfen derselben stark bräunend auf Eisenvitriollösung wirkte; jedoch scheint diese Verbindung nicht krystallisationsfähig zu sein, ob sie sich gleich zum Kochen erhitzen lässt, ohne das Gas ganz entweichen zu lassen.

Stickoxydgas und Essigsäure. Schon vor längerer Zeit hatte R. einen Versuch über die Verbindung dieser Säure mit dem Stickstoffoxyde gemacht und hoffte damals, zu einem bestimmten Resultate zu gelangen, wenn man trocknes essigsaures Natron mit schwefelsaurem Stickoxyd der Destillation unterwirft; dabei erhitzte sich die Masse sehr, es entwickelte sich Stickstoffoxydgas und zu gleicher Zeit destillirte eine blaue Flüssigkeit über. Jetzt nahm R. krystallisirte Essigsäure, füllte mit den Krystallen eine Glasröhre an und liess Stickoxydgas darüber streichen. Die Krystalle nahmen nach Verlauf von einigen Minuten eine schöne blaue Farbe an, es bildete sich zugleich eine blaue Flüssigkeit, welche, nachdem R. die Gasentwicklungsflasche entfernt hatte, in der Kälte wieder zu blauen Krystallblättern erstarrte. Bringt man einen solchen blauen Krystall in ein Gläschen mit Wasser, so entwickeln sich daraus Luftbläschen. Hierauf füllte man den oben angegebenen Röhrenapparat mit geschmolzener Essigsäure und liess Stickoxydgas hindurchstreichen. Die Säure absorbirte das Gas und nahm sogleich eine gelbe Farbe an, ähnlich der rauchenden Salpetersäure, welcher immer dunkler wurde. Nachdem das Gas ½ St. hindurchgestrichen war, verlor sich die gelbe Farbe, die Flüssigkeit wurde fast farblos, hierauf grünlich und nach Verfluss von 1½ St. himmelblau; als das Gas noch länger und etwas stärker hindurchstrich, wurde die Flüssigkeit wieder fast farblos. Die Essigsäure hat in diesem Verhalten nicht geringe Aehnlichkeit mit der Salpetersäure. Man setzte hierauf die Röhre mit der Essigsäure einer Kälte von — 5° R. aus, es krystallisirte aber nichts mehr, die Säure war jedenfalls durch die Feuchtigkeit des Gases nach und nach zu sehr verdünnt worden. Diese Säure entwickelte übrigens bei der Vermischung mit Wasser reichliche Blasen von Stickstoffoxydgas, reagirte stark bräunend auf Eisenvitriol und entwickelte, wenn sie zum Kochen erhitzt wurde, fast gar kein Gas, hielt letzteres also sehr fest zurück.

Ferner brachte man in ein kleines tubulirtes Retörtchen eine ziemliche Menge Essigsäurekrystalle und liess durch den nicht luftdicht schliessenden Tubulus mittels einer Röhre Stickstoffoxydgas auf die Krystalle wirken; diese verwandelten sich nach kurzer Zeit in eine schön blaue Flüssigkeit. Man unterwarf dieselbe der Destillation, es entwickelte sich sogleich ein dunkelrothes Gas, welches sich in der kalt gehaltenen Vorlage zu einer blauen Flüssigkeit verdichtete, während die in der Retorte gebliebene Flüssigkeit farblos erschien, bei jeder neuen Erhitzung aber wieder dunkelrothe Dämpfe entwickelte und auch nach längerem Kochen noch Stickstoffoxyd enthielt. Die

Digitized by Google

übergegangene blaue Flüssigkeit war eine Verbindung von Essigsäure mit salpetriger Säure, die bei — 10° R. noch nicht fest wurde.

Diese Versuche, in denen die Bildung einer blauen Verbindung öfter auftritt, nachdem das Gas längere Zeit eingewirkt hat, so wie der Umstand, dass die von Fritzsche zuletzt näher untersuchte Verbindung der Salpetersäure mit dem Stickstoffoxyd sich nur bei Luftzutritt bildet, sprechen ganz dafür, dass diese blaue Verbindung in der That salpetrige Säure sei, aber nicht wasserfreie, wie Fritzsche meint, sondern ein Hydrat. Im Anfange der Einwirkung des Stickoxydgases auf die Säuren bilden sich die eigenthümlichen entsprechenden Salzverbindungen dieses Gases; durch den fortwährenden Einfluss des atmosphärischen Sauerstoffes entsteht aber zugleich etwas salpetrige Säure, welche die Flüssigkeit nach und nach blau färbt. Die wasserfreie salpetrige Säure ist bekanntlich eine grüne Flüssigkeit, welche bei — 20° fast farblos wird. Die Wirkung des Wassers auf die salpetrige Salpetersäure, welche eine Mischung von salpetersaurem Stickoxyd mit salpetriger Säure ist, ist ganz einfach, indem sich die salpetrige Säure als Hydrat abscheidet und das Stickoxydsalz zersetzt. *(Journ. f. prakt. Chem. XXVIII. p.* 391—398.)

Beiträge zur Geschichte der Milchsäure, von Lipowitz.

Die von dem Verf. angestellten Versuche mit mehreren indifferenten Stoffen, wie Stärke, Runkelrübensaft und Zucker, unter Mitwirkung von metamorphosirtem Käsestoff, lieferten reichliche Mengen von Milchsäure. Bekannt ist es, dass Runkelrübensaft bei einer mässigen Wärme längere Zeit sich selbst überlassen Milchsäure enthält; es ist aber wahrscheinlich, dass im Safte eine eigenthümliche stickstoffhaltige Substanz vorhanden sei, welche die Erzeugung der Milchsäure bewirkt. Durch fortwährendes Sättigen der eben entstandenen Milchsäure konnte L. aber in ganz kurzer Zeit eine so grosse Menge Milchsäure erhalten, die sonst durch Monate langes Stehen des Saftes sich nicht erzeugte. Die stickstoffhaltige Materie, welche im Runkelrübensafte beim Stehen desselben mit der Zeit zur Bildung einer gewissen Menge Milchsäure beiträgt, wird aber auch gleichzeitig durch Decomposition zu einer Entmischung in Ammoniak bewegt werden, welches die Säure sättigt und den übrig bleibenden Theil der stickstoffhaltigen Substanz als säurefähiges Substrat zur Erzeugung neuer Mengen Milchsäure disponirt, so lange noch Zuckerstoff und ähnliche indifferente Stoffe im Safte vorhanden sind. Ueber die eigenthümliche, im Safte der Runkelrüben vorhandene stickstoffhaltige Materie, hofft L. später noch weitere Nachweise liefern zu können.

Dem Runkelrübensafte analog bildet sich auch durch eine stickstoffhaltige Substanz im Harn der Carnivoren die Milchsäure, welche beim Stehen des Harnes so lange gebildet wird, als noch indifferente Stoffe zu ihrer Entstehung vorhanden sind; nur dass in diesem Falle

Digitized by Google

der leicht zersetzbare Harnstoff das Ammoniak zur Sättigung der sich bildenden Milchsäure liefert. Durch Analysen hat L. es bestätigt gefunden, dass oft in demselben Harne, nach ruhigem Stehen, in fünf bis sechs Tagen, eine doppelt so grosse Menge Milchsäure vorhanden war, welche als milchsaures Ammoniak nachgewiesen werden konnte. Erst dann, wenn die zur Milchsäure tauglichen indifferenten Stoffe des Harns umgewandelt waren, trat die eigentliche Fäulniss des Harns, die Metamorphose der Ammoniakbildung ein.

Gleich der Essigsäure kann die Milchsäure selbst im verdünnten Zustande lange Zeit aufbewahrt werden, ohne zu verderben. Die Dauer wird sich natürlich nach ihrer Reinheit und Stärke richten und abnehmen, sobald sie noch viele gelöste indifferente Stoffe enthält. Sie zeigt auch, wie die Essigsäure, die Eigenschaft, antiseptisch auf organische Stoffe, selbst auf stickstoffhaltige zu wirken. Einmal sauer gewordene Milch kann lange in diesem Zustande, ohne weiter zu verderben, aufbewahrt werden. Eben so fängt der Fäulnissprocess des Harns der Carnivoren erst da an, wo die Bildung der Milchsäure beendigt, wo diese nicht mehr frei auftritt.

Aus der antiseptischen Wirkung der Milchsäure lässt sich auch die Aufbewahrungsmethode des Fleisches in sauer gewordener Milch erklären, welche auf dem Lande, zumal im Sommer, häufig in Anwendung kommt; wodurch das Fleisch nicht allein frisch erhalten wird, sondern auch einen zarteren feineren Geschmack annimmt. Es wird hierbei durch den Stickstoffgehalt des Fleisches sowohl eine grössere Menge Milchsäure erzeugt, als auch durch Entmischung eines Theils der stickstoffhaltigen Fleischsubstanzen das Fleisch selbst eine Metamorphose erleidet. L. hat mit gleich gutem Erfolg Fleisch in einer Auflösung von Milchzucker in Wasser aufbewahren können und dabei die Milchsäurebildung beobachtet. Durch zu langes Aufbewahren in einer milchsäurehaltigen Flüssigkeit wird das Fleisch immer weicher und nimmt zuletzt eine schleimige Beschaffenheit an. — Die Milchsäurebildung tritt bereits wenig Grade über dem Gefrierpunkte ein und ist von der grösseren oder geringeren Veränderung, welche die stickstoffhaltige Materie erlitten hat, abhängig. Daher ist die niedrigste Temperatur zur Aufbewahrung des Fleisches in Milch oder Milchzuckerlösung die beste. Zu grosse Wärme bedingt leicht eine Entmischung der stickstoffhaltigen Substanz in Ammoniak; beim Fleische dadurch die Fäulniss.

Vor einem Jahre machte L. darauf aufmerksam, dass die Harnsäure bei einer Temperatur, die wenige Grade über die Blutwärme hinaus liegt, die Essigsäure aus ihren Verbindungen austreiben kann, die erst nach dem Erkalten ihre Stelle wiederum einnimmt. Ein gleiches Verhalten wie zur Essigsäure zeigt die Harnsäure zur Milchsäure. Aus der Auflösung eines milchsauren Salzes treibt die Harnsäure, bis auf einige Grad über die Blutwärme hinaus erhitzt, die Milchsäure aus und löst sich in deren Stelle auf, wogegen beim Erkalten die Harnsäure durch überwiegende Verwandtschaft der Milchsäure zur Basis des Salzes deplacirt wird. Es dürfte somit nicht, wie Du-

Digitized by Google

VERNOY glaubt, die Harnsäure durch den Extractivstoff und Blasenschleim des Harns in Auflösung erhalten werden, sondern bei der erhöhten Temperatur, welche der Harn im thierischen Körper besitzt, findet sie sich als harnsaures Natron vor, oder auch, wie CAP und HENRY vermuthen, als harnsaurer Harnstoff, welche Verbindung darzustellen dem Verf. nicht geglückt ist, und erst beim Erkalten tritt die freie Milchsäure in Verbindung mit der Basis des harnsauren Salzes. Die Harnsäure wird zu Anfange gehindert sich zu sedimentiren, und scheidet sich in kleinen amorphen Kügelchen ab, die erst bei einer späteren Zersetzung des Extractiv- und Schleimstoffes in sichtbaren Krystallen sich ablagert. *(SIMON's Beitr. zur physiol. Chem. I. p. 93—97.)*

Ueber die Analyse der Kuhmilch und die Salze der letztern, von HAIDLEN.

Die von dem Verf. empfohlene Methode zu Analyse der Milch beruht auf der Coagulation durch Gyps, wodurch alle (besonders in Verlust an Casein durch Auflösung begründete) Fehler der früheren, auf das Eintrocknen der Milch und Behandeln des Rückstandes mit Aether und Wasser, oder auf Coagulation mit Essigsäure oder Alkohol basirten Methoden vermieden werden. Wenn man nämlich Milch mit etwa $^1/_5$ ihres Gewichtes feingepulvertem Gyps anrührt und bis auf 100° erhitzt, so tritt eine vollkommene Gerinnung ein und man erhält, indem man das Ganze zur Trockne verdampft, eine spröde, leicht zu pulvernde Masse. Zerreibt man diese zu einem feinen Pulver, so kann man die Butter durch Behandeln mit Aether, den Milchzucker und die löslichen Salze durch heissen Alkohol von 0,85 spec. Gew. leicht und vollkommen daraus entfernen, während Kalk-Caseat nebst dem Gyps ungelöst bleiben. Die alkoholische Lösung giebt mit Chlorbaryum eine kaum sichtbare Trübung, woraus folgt, dass der vom Weingeiste aufgenommene Gyps keinen Fehler des Resultats bedingt. Dieses Verhalten benutzte H. auf folgende Art zur Milchanalyse. Gebrannter Gyps wurde durch Befeuchten mit der hinreichenden Menge Wassers mit seinem Krystallwasser wieder verbunden, getrocknet, zu einem feinen Pulver zerrieben und sodann im Wasserbade getrocknet, bis er an Gewicht Nichts mehr verlor. In einer tarirten Porzellanschale wurden 6,210 Grm. dieses Gypspulvers abgewogen, 37,8 Grm. frisch gemolkene Kuhmilch darauf gegossen und durch vorsichtiges Erwärmen zum Gerinnen gebracht. Man dampfte nun das Ganze im Wasserbade zur Trockne ein und wog. Das Gewicht des Rückstandes betrug 11,01, hiervon den Gyps = 6,210 abgezogen, giebt die Summe der fixen Milchbestandtheile = 4,80 u. in 100 Th. Milch = 12,7. Die trockne Masse wurde jetzt möglichst vollständig, was sehr leicht gelang, aus der Schale herausgenommen, in einem erwärmten Porzellanmörser fein zerrieben, und das Pulver in ein

Digitized by Google

tarirtes Glaskölbchen gebracht. Nachdem das Gewicht des Pulvers = 10,89 bestimmt war, wurde es mit Aether so lange ausgezogen, als dieser noch Butter aufnahm, alsdann mit dem Glaskölbchen bei 100° getrocknet und gewogen, der Verlust betrug 1,1. Hierauf wurde es mit Spiritus von 0,85 spec. Gew. in der Wärme digerirt, zuletzt auf ein gewogenes Filter gebracht und mit Spiritus vollkommen ausgewaschen. Das Gewicht des auf dem Filter gebliebenen, bei 100° getrockneten Rückstandes betrug 8,09, der Spiritus hatte somit 1,7 aufgenommen. Da nun aber dieser Behandlung nicht der ganze gefundene Milchrückstand, sondern nur ein Theil 10,89 unterworfen wurde, so musste die Menge der letzterem entsprechenden fixen Milchbestandtheile durch folgende Proportion gefunden werden: 11,01 : 10,89 = 4,8 : x . x = 4,69. Von diesen 4,69 das Gewicht der Butter = 1,1 und das des Milchzuckers = 1,7 abgezogen bleiben 1,89 = dem Gewichte des Caseins.

100 Theile Milch enthielten hiernach:

Butter	3,0
Milchzucker und lösliche Salze	4,6
Casein und unlösliche Salze	5,1
	12,7

Frauenmilch, welche H. auf ihren Gehalt an Butter, Milchzucker und Casein zu untersuchen Gelegenheit hatte, reagirte ziemlich stark alkalisch und coagulirte mit Gyps nur schwierig.

No. I. von sehr gutem Ansehen gab in 100 Theilen 1,08 Rückstand, welcher bestand aus:

Butter	3,4
Milchzucker	4,3
Casein	3,1
	10,8

No. II. verrieth schon durch ein sehr wässriges Ansehen ihre Armuth an fixen Bestandtheilen.

100 Theile gaben 7,2 Rückstand, worin enthalten waren:

Butter	1,3
Milchzucker	3,2
Casein	2,7
	7,2

Die durch den Spiritus ausgezogenen löslichen Salze der Milch kann man leicht durch Einäschern bestimmen, und da ihr Gewicht zu dem der unlöslichen sich etwa wie 5 : 7 verhält, so kann man auch die Menge dieser letzteren wenigstens annähernd finden, und hiernach die gefundenen Gewichte des Milchzuckers und Caseins corrigiren. Will man aber die Salze mit vollkommener Genauigkeit finden, so äschert man am besten eine gewogene Menge Milch ein und analysirt die Asche. Zwei Analysen der aus der Milch zweier verschiedenen Kühe erhaltenen Aschenrückstände ergaben in 100 Th. Milch:

Digitized by Google

Phosphorsauren	Kalk	0,231	0,344
„	Magnesia	0,042	0,064
„	Eisenoxyd	0,007	0,007
Chlorkalium		0,144	0,183
Chlornatrium		0,024	0,034
Natron		0,042	0,045
		0,490	0,677

(Ann. der Chem. und Pharm. XLV. p. 273—277.)

Verbindung wasserhaltiger Cyansäure mit Chlorwasserstoff, nach Woehler.

Diese Verbindung wurde zufällig erhalten bei dem Versuche, Cyansäure durch Zersetzung von cyansaurem Kali mit Chlorwasserstoffsäuregas darzustellen. Legt man das wohl getrocknete Salz in ein langes Rohr oder in eine tubulirte Retorte und leitet das durch Chlorcalcium getrocknete Gas darüber, so erhitzt es sich stark und es destillirt eine farblose Flüssigkeit ab, verschieden von der Cyansäure dadurch, dass sie sich nicht augenblicklich zersetzt, sondern in verschlossenen Gefässen Tage lang erhält. Erhitzt man das Salz in dem Gase, so entsteht diese Flüssigkeit nicht. Stets bildet sich zugleich viel Cyamelid (unlösliche Cyanursäure), das bei der Auflösung des Chlorkaliums in Wasser zurückbleibt. Am besten scheint sich das cyansaure Silberoxyd zur Bildung dieser Verbindung zu eignen.

Sie ist ein farbloses, an der Luft stark rauchendes Liquidum von heftigem Geruche, in dem man den der Cyansäure und den der Chlorwasserstoffsäure erkennt. In feuchter Luft oder beim Daraufhauchen fängt sie sogleich an zu brausen und zu schäumen, indem sie sich in Kohlensäure und in eine feste Salzmasse, in Salmiak verwandelt. Mit Wasser zersetzt sie sich unter heftiger Erhitzung und Entwicklung von Kohlensäuregas. In der klaren Lösung findet man nichts als Salmiak. Mit Alkohol zersetzt sie sich, ebenfalls unter starker Erhitzung, in Salzsäure und Cyanursäure-Aether. Beim Erwärmen für sich verwandelt sie sich in Salzsäure und in Cyamelid. In einer zugeschmolzenen engen Röhre erhält sie sich bei 0° unverändert; bei gewöhnlicher Temperatur aber erstarrt sie allmälig, jedoch nur sehr langsam, zu einer krystallinischen Masse, die aus Salmiak und Cyamelid besteht, während Kohlensäure und Salzsäuregas frei werden und sich bis nahe zum Condensationspunkte comprimiren.

Alle diese Eigenschaften könnte auch eine blosse Auflösung von Chlorwasserstoffsäure in wasserhaltiger Cyansäure haben. Allein gegen diese Annahme spricht die constante Zusammensetzung, die dieser Körper hat. Nach seiner Entstehungsweise und nach der Art, wie er sich mit Wasser zersetzt, könnte er eine Verbindung von 1 At. Cyansäure, 1 Atom Wasser und 1 Aeq. Chlorwasserstoff sein. Er müsste dann

Digitized by Google

44,4 pCt. Chlor enthalten. Zwei Chlorbestimmungen, mit Substanz von verschiedener Bereitung, gaben 45,0 und 44,04 pCt. Chlor. Die empirische Formel für die Zusammensetzung dieses Körpers wäre demnach $= C_2 N_2 O$, aq. $+ H_2 Cl_2$.

Cyansaures Silberoxyd, mit trocknem Schwefelwasserstoffgas in Berührung gebracht, erhitzte sich stark u. verwandelte sich in Schwefelsilber und in Cyamelid. — Es bleibt noch übrig, zu versuchen, ob mit Jod- und mit Bromwasserstoffsäure analoge Verbindungen hervorgebracht werden können. *(Ann. der Chem. u. Pharm. XLV. p. 357—359.)*

Kleinere Mittheilungen.

Bereitung der Salpetersäure aus Chilisalpeter, von H. Oenicke. Der sogenannte Chilisalpeter enthält ausser salpetersaurem Natron mehrere andere Salze, namentlich Chlornatrium. Letzteres ist oft sehr störend bei der Bereitung der Salpetersäure, namentlich wenn es, wie so oft, in beträchtlicher Menge darin enthalten ist. Es entwickeln sich nämlich bei der gleichzeitigen Einwirkung der Schwefelsäure auf salpetersaures Natron und Chlornatrium, grosse Quantitäten von Chlor und salpetrigsaurem Gase. Da ihre Menge so gross ist, dass sie, selbst bei der sorgfältigsten Abkühlung, nicht von der überdestillirenden flüssigen Säure absorbirt werden können, so belästigen sie den Arbeiter auf höchst unangenehme Weise. Um diesem Uebelstande abzuhelfen, verfährt man folgendermaassen: Man wählt zu der Bereitung der Salpetersäure eine Retorte mit so langem Halse, dass derselbe bis in die Kugel des vorzulegenden Kolbens reicht. Der Hals des Kolbens muss um die Retorte ziemlich gut schliessen, und muss zweitens tubulirt sein. In den Tubus befestigt man mittels eines Stöpsels von Speckstein eine Glasröhre, welche die sich entwickelnden Gase ab- und zwar am Besten in den Schornstein der Feuerung leitet. Man lutirt gut, und kann nun die Kugel des Kolbens so gut abkühlen, dass man die grösstmögliche Menge an Salpetersäure erhält. *(Originalmittheilung.)*

Lutum für Säuren, nach Oenicke. Das beste Lutum für Salpetersäure, Chlorwasserstoffsäure u. s. w. bereitet man, wie folgt: Man löst 1 Th. Kautschuk in 2 Th. heissem Leinöl auf und arbeitet nun so viel weissen Bolus (meistens 3 Theile) darunter, dass man eine plastische Masse erhält. Dieser Kitt ist vortrefflich, er wird von Salpetersäure wenig, von Salzsäure fast gar nicht angegriffen, und erweicht nur sehr unbedeutend in der Hitze und ohne flüssig zu werden. Man kann ihn Jahre lang aufheben, ohne dass er mehr, als an der Oberfläche austrocknet. Bei der Bereitung der Kieselfluorwasserstoffsäure zeigt er sich jedoch nicht anwendbar, das beste Lutum für diese Säure ist Leinmehl mit Wasser zu einem Teige angemacht. *(Originalmittheilung.)*

Entfärbung des essigsauren Kalis, von H. Oenicke. Es geschieht oft, dass die Laugen des essigsauren Kalis beim Abdampfen sich braun färben. Man hat oft versucht, eine Entfärbung durch Kochen mit Kohle zu

Digitized by Google

bewirken, ohne jedoch immer seinen Zweck zu erreichen. Man kann auch einen andern Weg einschlagen. Wenn man nämlich die Flüssigkeit in einem eisernen Kessel eindampft und das trockene Salz so lange erhitzt, bis es schmilzt, so wird der Farbstoff zerstört.

Man überzeugt sich von dem gänzlichen Zerstörtsein durch Auflösen einer Probe in möglichst wenigem Wasser und Filtriren. Sobald die Flüssigkeit farblos ist, hat man lange genug geglüht. Man löst dann das erkaltete Salz in möglichst wenigem Wasser, setzt etwas Essigsäure zu, bis das etwa entstandene kohlensaure Kali gesättigt ist, und verdampft im Wasserbade zur Trockne. Man darf natürlich nicht zu stark erhitzen, weil sonst das essigsaure Kali selbst zerstört wird. Dass beim Einkochen und Schmelzen des essigsauren Kalis Essigsäure verloren ginge, ist ein Vorurtheil; ich habe nie einen Geruch nach Essigsäure bemerkt, auch war die Reaction des zurückbleibenden Salzes stets nur eine sehr schwach alkalische. (*Originalmittheilung.*)

Bereitung des Chlorwassers, von H. Oenicke. Die Bereitung des Chlorwassers, wie sie die preussische Pharmakopöe angiebt, ist mit einigen Uebelständen verknüpft. Namentlich ist das Einathmen des Chlorgases dabei fast unvermeidlich, welches man auch jedoch fast ganzlich vermeiden kann, wenn man folgendermaassen verfährt: Man wählt zur Bereitung des Chlorwassers einen Wintertag, und füllt eine Flasche zu drei Viertel ihres Inhalts mit destillirtem Wasser von + 2 bis 3° R. Auf den Boden dieser Flasche leitet man nun das gewaschene Chlorgas und zwar mittels einer etwas weiten Röhre, weil sie sich sonst verstopfen würde. Das ausströmende Gas wird vollständig absorbirt, und bei der niedrigen Temperatur bildet sich sogleich Chlorhydrat, welches sich in krystallinischen Blättchen am Boden sammelt. Hat sich eine beträchtliche Quantität Hydrat gebildet, so schüttelt man die Flasche um. Das Chlorhydrat löst sich auf, man leitet von Neuem Chlorgas hinein, schüttelt wieder, und wiederholt diese Operation so lange, bis Chlorhydrat ungelöst zurückbleibt. Das Wasser enthält nun die grösstmögliche Menge Chlor; man lässt absetzen und giesst die klare Flüssigkeit von dem ungelösten Hydrat ab. Dass diese ganze Arbeit im Freien ausgeführt werden muss, darf nicht erst erwähnt werden. (*Originalmittheilung.*)

Bereitung von *Extr. Chinae frigide paratum*, von H. Oenicke. Es ist mitunter sehr schwierig, selbst nach wiederholtem Abdampfen u. Auflösen ein *Extr. Chinae fr. par.* zu erhalten, welches sich klar löst. Sehr leicht erreicht man jedoch diese Aufgabe, wenn man gleich zuerst den auf eine oder die andere Art erhaltenen kalten Auszug, bevor man ihn eindampft, filtrirt. Würde man diess nicht thun, so würden die aufgeschwemmten Partikelchen Chinarinde, die mit durchgeseiht sind, durch das Abdampfen heiss extrahirt werden, und, da eine Abkochung von Chinarinde stets trübe ist, die Auflösung des Extracts trüben. (*Originalmittheilung.*)

Krystallisirtes Rose'sches Metall. Marchand bemerkte, dass aus einer 120 Pfund schweren Masse Rose'schen, aus 2 Blei, 3 Zinn und 5 Wismuth zusammengeschmolzenen Metalls beim Erkalten eine Verbindung auskrystallisirte, die noch unter 100° schmolz und aus 15,76 Zinn, 26,56 Blei, 57,68 Wismuth bestand, was fast genau der Formel $Sn\,Pb\,Bi_3$ entspricht. Diese Verbindung scheint sich in der Hitze noch leichter zu oxydiren, als das gewöhnliche Rose'sche Metall. (*J. f. pr. Ch. XXVI. S.* 511.)

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Hirschfeld.**

Digitized by Google

Pharmaceutisches

Central Blatt.

24. Mai 1843. № 23.

Redaction: Dr. A. Weinlig.

INHALT. Beiträge zur Kenntniss des Käsestoffs, von Rochleder. — Neue Untersuchung der Rinde der Korkeiche, von O. Doepping. — Destillationsproducte der Chinasäure, nach Woehler. — Combination der Darstellungen von *Kali tartaricum* und *Natron bicarbonicum*, nach Uterhark. — Ueber die Anwendung der circularen Polarisation als Reagens auf Zuckerarten, von Ventzke. — Ueber die neue Ausgabe der preuss. Pharmakopöe. — Personal-Notiz.

KL. MITTH. Chemische Untersuchung der *Impatiens noli tangere*. — Unterschwefels. Quecksilberoxydul und Quecksilberoxyd.

Beiträge zur Kenntniss des Käsestoffs, von Rochleder.

Der Verf. hat, nur Aufklärung und Ausgleichung der z. Th. noch Statt findenden Verschiedenheiten in Angabe der Eigenschaften des Käsestoffs eine Revision unternommen, deren Resultat folgendes ist:

Um reines Casein darzustellen, wurde frische Milch mit verdünnter Schwefelsäure versetzt und erwärmt, wobei der sich abscheidende Käse sich in eine zusammenhängende Masse sammelt, welche durch Kneten mit öfters erneuertem reinen Wasser von dem grössten Theile der eingeschlossenen Molken getrennt, und hierauf mit einer concentrirten Lösung von kohlensaurem Natron so lange in der Kälte behandelt wurde, bis sich alles Casein zu einer trüben, syrupartigen Flüssigkeit gelöst hatte. Diese Lösung, die etwas kohlensaures Natron im Ueberschusse enthielt, wurde bei einer Temperatur von 20° in flachen Gefässen so lange stehen gelassen, bis sich die Butter in einer obenaufschwimmenden Schicht getrennt hatte. Die grösste Menge Butter lässt sich durch Abschöpfen entfernen, und hierauf vermittelst eines Hebers die unter der Butterschichte befindliche Flüssigkeit von der ersteren trennen. Aus der so erhaltenen Lösung des Caseins in kohlensaurem Natron wurde es wieder durch verdünnte Schwefelsäure herausgefällt, und durch Kneten mit öfters erneuertem Wasser von dem grössten Theile anhängender Säure und schwefelsauren Natron gereinigt. —

Das Lösen des Caseins in kohlensaurem Natron und Fällen mit verdünnter Schwefelsäure wurde drei Male wiederholt, und hierdurch

Digitized by Google

die Abscheidung der Butter und anorganischen Bestandtheile bezweckt. Das Filtriren der Lösung des Caseins in kohlensaurem Natron wurde absichtlich vermieden, da eine concentrirte Lösung sehr langsam durchs Filter geht, das Casein in seiner Lösung in Alkalien sich leicht verändert und eine sehr verdünnte Lösung beim Sättigen mit einer Säure das Casein nicht als eine zusammenhängende Masse, sondern als fein vertheilte Flocken fallen lässt.

Das so erhaltene Casein enthält noch Schwefelsäure, die einen Theil davon in Wasser löslich macht. Diese Lösung bekommt beim Verdampfen eine durchsichtige Haut auf der Oberfläche, die sich nach dem Wegnehmen wieder erneuert. Versetzt man diese Flüssigkeit mit einer Lösung von kohlensaurem Natron, so fällt das durch die Schwefelsäure in Lösung gehaltene Casein in weissen voluminösen Flocken nieder, die sich im geringsten Ueberschusse des Fällungsmittels wieder lösen.

Nachdem durch Waschen mit Wasser von gewöhnlicher Temperatur ein bedeutender Theil von der anhängenden Säure entfernt ist, übergiesst man das Casein, in einer Schale, mit dem 60 bis 70fachen seines Gewichtes reinem Wasser und erhitzt es bis zum Kochen. — Hierauf überlässt man es der Ruhe. Nachdem es sich abgesetzt hat, zieht man die überstehende Flüssigkeit ab, und wiederholt das Verfahren mit einer neuen Menge reinen Wassers. Man erleidet hierbei keinen Verlust an Substanz, indem man alles in den Waschwässern enthaltene Casein aus seiner Verbindung mit Schwefelsäure durch Zusatz von etwas kohlensaurem Natron ausfällen und durch Auswaschen mit Wasser, Alkohol und Aether rein darstellen kann. Nach 15 bis 20maliger Behandlung des Caseins mit Wasser, auf die eben angeführte Art, hat das Casein den Gehalt an Säure verloren, und zugleich die Fähigkeit, sich im Wasser aufzulösen.

Um die letzten Antheile von Fett zugleich mit dem Wasser zu entfernen, wurde das Casein mit absolutem Alkohol und hierauf mit wasserfreiem Aether so lange gekocht, als diese Flüssigkeiten beim Verdampfen einen Rückstand hinterliessen.

Da durch genaue Versuche die Abwesenheit der Schwefelsäure in dem durch diese Säure aus der Lösung des Caseins in kohlensaurem Natron dargestellten reinen Casein erwiesen war, liess sich erwarten, dass auch von anderen Säuren nichts werde zurückgehalten werden.

Es wurde auf die oben angegebene Art dargestelltes Casein in kohlensaurem Natron gelöst, durch Essigsäure gefällt, und das gefällte Casein ganz so behandelt, wie oben angegeben worden ist. Das so erhaltene Casein hatte, mit Alkohol und Aether behandelt, ganz dieselben Eigenschaften, wie das mit Schwefelsäure gefällte; es gab, mit concentrirter Schwefelsäure befeuchtet, keinen Geruch nach Essigsäure. Ferner liess sich keine Essigsäure in dem Wasser nachweisen, welches sich beim Erwärmen des Caseins mit verdünnter Schwefelsäure an einem kaltgehaltenen Glase abgesetzt hatte, das über die erwärmte Flüssigkeit gedeckt war.

Digitized by Google

Es ergiebt sich also, dass das Casein durch Säuren aus seinen Verbindungen mit Alkalien nicht in Verbindung mit den zur Zersetzung angewandten Säuren, sondern als reines säurefreies Casein gefällt wird.

In der That ist auch die Zusammensetzung stets dieselbe:

	durch Schwefelsäure		durch Essigsäure
C	54,27	53,93	54,19
H	7,11	7,07	7,17

Diese Analysen geben einen etwas höheren Kohlenstoffgehalt, als die Mittelzahlen, welche Dumas aus seinen zahlreichen Analysen abgeleitet hat. Diese Differenz erklärt sich aus der verschiedenen Art zu trocknen.

Der Verf. hat die Substanz bei 145° im Oelbade getrocknet, während Dumas das zur Analyse verwendete Material bei 140° im luftleeren Raume trocknete.

Das auf eine der vorher beschriebenen Arten dargestellte Casein hat eine sehr geringe Löslichkeit in Wasser. Nachdem Casein mit Wasser von einer dem Kochen nahen Temperatur durch drei Stunden in Berührung gewesen, und hierauf eine halbe Stunde gekocht wurde, liessen 18,989 von der erkalteten und filtrirten Lösung nur 0,0045 Casein nach dem Verdunsten im Wasserbade und Trocknen bei 140° zurück, was 0,237 Theilen Casein auf 100 Theile Wasser entspricht.

Das Casein, sowohl das aus seiner Lösung in Alkalien durch Säure niedergeschlagene, als das aus seiner Lösung in Säuren durch kohlensaures Natron gefällte, hat die Eigenschaft, blaues Lakmuspapier zu röthen, und behält diese Eigenschaft selbst nach dem Trocknen bei 145° bei, ohne dem Wasser, womit man es kocht, diese Eigenschaft mitzutheilen.

Diese Reaction stimmt sehr wohl mit der Eigenschaft des Caseins überein, mit den Lösungen der kohlensauren Alkalien neutrale Flüssigkeiten zu bilden, so wie mit der Eigenschaft, die alkalische Reaction des phosphorsauren Natrons aufzuheben, welches, im W. gelöst, eine nicht unbedeutende Menge von Casein aufnimmt, und damit eine schleimige, schäumende Flüssigkeit bildet, die durch Filtriren nicht vollkommen klar erhalten werden kann, und nach dem Verdampfen im Wasserbade, die Verbindung von Casein und phosphorsaurem Natron in Form einer glasartigen Haut zurücklässt, die sich von den Wänden des Gefässes von selbst lostrennt. 20,5327 einer Lösung von Casein in phosphorsaurem Natron, welches mit sehr viel Wasser verdünnt und bei gewöhnlicher Temperatur mehrere Tage mit einem grossen Ueberschusse von Casein in Berührung gestanden war, liessen nach dem Verdampfen im Wasserbade und Trocknen bei 100° einen Rückstand von 0,1098 zurück, was auf 100 Theile Wasser 0,5349 Theilen der Verbindung von Casein mit phosphorsaurem Natron entspricht.

Ungeachtet der sauren Reaction treibt das Casein, mit doppelt kohlensaurem Kali zusammengebracht, aus diesem die Kohlensäure bei gewöhnlicher Temperatur nicht aus. Das Casein löst sich mit Leich-

Digitized by Google

tigkeit und in beträchtlicher Menge in kohlensauren und ätzenden Alkalien, und wird durch alle Säuren, mit Ausnahme der Kohlensäure, aus diesen Lösungen gefällt. Der Niederschlag ist in einem grossen Ueberschusse von Säure wieder löslich. Die Lösungen des Caseins in verdünnten Säuren sind trübe, durch Filtriren nicht ganz klar zu erhalten, schäumen beim Schütteln wie Seifenlösungen und überziehen sich beim Abdampfen mit einer durchsichtigen Haut, die sich, weggenommen, wieder erneuert.

Setzt man zu einer Lösung von Casein in einer Säure eine Barytsalzlösung, so wird durch eine unlösliche Verbindung des Caseins mit Baryt eine Trübung hervorgebracht, selbst wenn die Menge des Caseins sehr gering ist.

Aus den im Vorhergehenden angeführten Versuchen geht hervor, dass das reine Casein eine im Wasser beinahe ganz unlösliche Substanz ist, dass das sogenannte lösliche Casein eine Verbindung von Casein mit Kali, Natron oder Kalk ist, dass das Coaguliren des löslichen Caseins durch Säuren in nichts Anderem besteht, als in der Verbindung der Säure mit dem Kali, oder Natron oder Kalk der Caseinverbindung, worauf das aus der Lösung ausgeschiedene Casein als eine in Wasser unlösliche Substanz nicht länger gelöst bleiben kann, sondern niederfällt (coagulirt wird.) Aus diesen Versuchen ergiebt sich ferner der Grund, warum den Lösungen von Pottasche eine wider das Gerinnen schützende Kraft zukommt, wenn sie in ganz geringer Menge der Milch zugesetzt werden, so wie die Erklärung, warum die geringfügigsten Ursachen, besonders in den warmen Sommermonaten, hinreichen, eine Gerinnung der Milch hervorzubringen, indem nur eine gegen die Masse der Milch verschwindend kleine Menge von Milchsäure gebildet zu werden braucht, um die ganz geringe Menge Natron zu sättigen, die dazu hinreicht, eine ungemein grosse Menge Casein aufgelöst zu erhalten. *(Annal. der Chem. und Pharm. XLV. pag.* 253—263.*)*

Neue Untersuchung der Rinde der Korkeiche, von O. Doepping.

Unterwirft man die von der äussern runzlichen und spröden Borke befreite Rinde, nachdem sie mittels einer Feile zerkleinert worden, der Einwirkung des Aethers, so wird derselbe weingelb gefärbt, und nach dem Verdunsten oder Abdestilliren desselben, scheidet sich ein gelblichweisser, krystallinischer Körper ab, der den Wachsarten verwandt zu sein scheint. Derselbe wird auch durch starken Weingeist aus dem Kork aufgenommen. Es ist Chevreul's Cerin. Destillirt man von dem alkoholischen Auszuge der Korkrinde den Weingeist ab, so scheidet sich, wenn der grösste Theil des Weingeistes entfernt ist, das Cerin in nadelförmigen, gelbgefärbten Krystallen aus der braungefärbten Flüssigkeit des Rückstandes ab. Durch mehrmals wiederholtes

Digitized by Google

Umkrystallisiren aus Alkohol oder Aether wird es rein erhalten. Seine Farbe ist dann nur eine schwach gelbliche. Die braune Flüssigkeit, aus der sich das Cerin abgeschieden hat, bildet, weiter eingedampft, eine braune extractartige Masse, deren hauptsächlichste Bestandtheile sogenannter Extractivstoff und Gerbsäure sind; feuchtes Lakmuspapier wurde durch dieselbe roth gefärbt.

Wird die mit Weingeist extrahirte Rinde mit der acht- bis neunfachen Gewichtsmenge des angewendeten Korkes, Salpetersäure von 1,30—1,35 spec. Gew. in einer Retorte behandelt, und die Einwirkung der Säure, welche im Anfange sehr energisch ist, später durch gelindes Feuer unterstützt, so wird die Rinde nach und nach zerstört und aufgelöst, mit Hinterlassung einer eigenthümlichen, weissen, flokkigen, nicht weiter durch Salpetersäure zersetzbaren Substanz, und auf der Oberfläche der heissen Flüssigkeit scheidet sich eine flüssige, wachsartige Masse ab, deren Menge zunimmt, in dem Verhältnisse, als der Kork verschwindet. Giesst man nach beendigter Lösung des Korkes, den Inhalt der Retorte noch heiss in eine Porzellanschale und lässt erkalten, so erstarrt die wachsartige Materie, und kann mit Leichtigkeit von der unterstehenden Flüssigkeit getrennt werden. Aus letzterer lässt sich nach dem Verdünnen mit Wasser der ungelöst gebliebene weisse, flockige Körper durch Filtriren abscheiden. — Dieses Verhalten erinnert an Payen's Lignin und Cellulose.

Verdunstet man das von dem flockigen Körper gesonderte Filtrat, so scheidet sich aus demselben Korksäure in körnig krystallinischer Form ab, verunreinigt durch Oxalsäure. Durch wiederholtes Auflösen in heissem Wasser und Erkaltenlassen, erhält man die Korksäure frei von Oxalsäure und vollkommen farblos. Die Korksäure, welche nur schwierig in kaltem Wasser löslich ist, sondert sich beim Erkalten der heissen Flüssigkeit ziemlich vollständig ab, die Oxalsäure bleibt gelöst. Besitzt die Mutterlauge, aus welcher der erste Theil der Korksäure krystallisirt ist, eine schwer flüssige, syrupartige Beschaffenheit, so ist diess ein Zeichen, dass dieselbe zur Erlangung einer weitern Menge Korksäure von neuem mit Salpetersäure erhitzt werden muss. Nach einiger Zeit scheidet sich wiederum eine Quantität Korksäure aus und es bleibt eine geringe Menge einer bitter schmeckenden, gelben Mutterlauge zurück.

Cerin, Korkwachs. — Das Korkwachs stellt, nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Weingeist, schwach gelblich gefärbte, nadelförmige Krystalle dar, die in siedendem Wasser erweichen, zusammenbacken und untersinken. In einem Glasrohre erhitzt, zersetzt es sich, ohne vorher zu schmelzen, in empyreumatisch riechende Producte; der specifische Geruch des Acroleins war nicht bemerkbar. Auf Platinblech erhitzt, entzündet es sich, brennt mit hell leuchtender Flamme unter Verbreitung eines nicht unangenehmen Geruchs. Kalilauge von 1,27 spec. Gew. bewirkt beim Kochen mit Korkwachs eine Veränderung seiner Farbe, ohne es zu lösen, aus der braun gefärbten Lauge scheidet sich nach Zusatz einer Säure ein sehr geringer Niederschlag von brauner Farbe ab; Kalilauge von schwächerem specif.

Digitized by Google

Gewicht verhält sich eben so. Durch Kochen mit Salpetersäure wird es zersetzt und in eine eigenthümliche wachsartige Säure verwandelt, welche auf der Salpetersäure schwimmt. Sehr concentrirte Salpeters. bewirkt dieselbe Veränderung, das Product löst sich aber zum Theil in der Säure und wird durch Zusatz von Wasser daraus gefällt. Salzsäure bewirkt selbst in der Siedhitze keine bemerkbare Veränderung des Korkwachses; eben so wenig verdünnte Schwefelsäure. Durch concentrirte Schwefelsäure wird es unter Schwärzung aufgelöst und durch Wasser ein Zersetzungsproduct von schwarzbrauner Farbe gefällt.

Bei 100° C. enthält das Cerin:

C	75,63	75,52	25
H	10,55	10,49	40
O	13,82	13,99	3
	100,00	100,00	

Korkstoff, Suberin, Suber. — Mit diesem Namen hat man diejenige Materie bezeichnet, welche zurückbleibt, wenn man fein geraspelten Kork nach einander mit Weingeist, Aether, Wasser u. verdünnter Salzsäure so lange behandelt, bis jedes dieser Lösungsmittel nichts mehr aus demselben aufnimmt. Es bleibt dann ein röthlichgrauer Körper zurück, der die Form und physikalischen Eigenschaften des Korkes noch besitzt, auf Platinblech erhitzt, mit hellleuchtender Flamme brennt und den eigenthümlichen Geruch verbreitet, der sich beim Verbrennen des rohen Korkes zeigt. In einem Glasrohre erhitzt, giebt das Suberin empyreumatisch riechende Producte, wie der rohe Kork; beim Einäschern 0,5 pCt. Asche.

Diese Materie ist nicht rein darstellbar; sie enthält noch Korkwachs eingeschlossen, welches ihr durch blosse Digestion mit Aether und Weingeist nicht entzogen werden kann, welches sich aber nachweisen lässt, wenn man das Suberin der Einwirkung von Salpetersäure aussetzt, die Flüssigkeit mit Ammoniak übersättigt, filtrirt und die ammoniakalische Lösung mit einer Säure im Ueberschusse versetzt, die Flüssigkeit trübt sich, und nach einiger Zeit scheidet sich Cerinsäure ab. Ferner enthält das Suberin noch einen stickstoffhaltigen Körper in geringer Menge, und die in Salpetersäure unlösliche Materie (Korkcellulose). Es besteht aus 67,8 C, 8,7 H, 2,3 N, 21,12 O.

Cerinsäure* nennt Doepping die wachsartige, flüssige Masse von bräunlichgelber Farbe, welche sich bei der Oxydation des Korkes auf der Oberfläche der Säure abscheidet. Sie ist ein Product der Einwirkung der Salpetersäure auf das Korkwachs, aus dem sie auch unmittelbar dargestellt werden kann. In ihrem chemischen Verhalten schliesst sie sich den fetten Säuren an. Behandelt man reines Korkwachs in der Hitze mit Salpetersäure, so wird es nach und nach flüssig, es entwickeln sich rothe Dämpfe von salpetriger Säure, Kohlen-

* Nicht zu verwechseln mit der Cerainsäure von Hess.

Digitized by Google

säure, und in der von der Cerinsäure abfiltrirten Flüssigkeit lassen sich geringe Mengen von Oxalsäure nachweisen.

Die unreine Cerinsäure, wie sie aus der Darstellung hervorgeht, wird durch wiederholtes Auswaschen mit heissem Wasser, in welchem sie, wie in kaltem, unlöslich ist, von der anhängenden Salpetersäure gereinigt; durch Auflösen in Weingeist, Filtriren und Verdunsten des Filtrats von den übrigen mechanischen Unreinigkeiten. Sie stellt dann eine gelbbraune, etwas durchscheinende, wachsartige Masse dar, die schon bei gelinder Wärme erweicht, und die, wenn sie alle Mittelstufen vom starren zum flüssigen Zustande passirt hat, noch unter der Siedhitze des Wassers schmilzt. Auf Platinblech erhitzt, entzündet sie sich und brennt mit hell leuchtender Flamme; in einem Glasrohre der Hitze ausgesetzt, zersetzt sie sich unter Entwickelung empyreumatischer Producte. In Ammoniak und Kalilauge ist die Cerinsäure leicht löslich und wird durch Zusatz einer Säure daraus wieder abgeschieden. Mit Salpetersäure gekocht, erleidet sie keine weitere Veränderung, eben so wenig durch Salzsäure und verdünnte Schwefelsäure. Durch concentrirte Schwefelsäure wird sie unter Schwärzung zerstört. Sie geht mit den Oxyden der schweren Metalle unlösliche Verbindungen ein; gegen Säuren verhält sie sich indifferent. Bei 100° C. enthält sie:

C	64,92	64,65	42	= 3150,0	65,06
H	8,72	8,77	68	= 425,0	8,58
O	26,36	26,58	13	= 1300,0	26,36
	100,00	100,00		= 4875,0	100,00

Es wurden zwei Bleiverbindungen dargestellt. Die eine wurde erhalten, indem man die weingeistige Lösung der Cerinsäure mit Bleizuckerlösung so lange versetzte, als ein Niederschlag entstand; die zweite durch Vermischen einer Lösung der Cerinsäure in Ammoniak mit Bleizuckerlösung. Beide Niederschläge setzen sich leicht ab und lassen sich gut auswaschen. Die Menge der Basis wurde in diesen Verbindungen durch Behandlung derselben mit Schwefelsäure und Entfernung der freien Schwefelsäure und Cerinsäure durch heissen Weingeist bestimmt.

Das erste Salz enthielt bei 100°:

C	51,50	51,47	42	51,63
H	6,91	6,90	66	6,61
PbO	22,40	22,40	11	22,43
O	19,19	19,23	12	19,33
	100,00	100,00		100,00

Das zweite Salz bestand bei 100° aus:

C	35,50	35,39	42	35,65
H	4,86	4,80	66	4,57
O	13,36	13,53	12	13,32
PbO	46,28	46,28	3	46,64
	100,00	100,00		100,00

Digitized by Google

Vergleicht man die relative Anzahl der Aequivalente des Korkwachses mit der Formel der wasserfreien Cerinsäure, so lässt sich, wenn das vierfache Product der ersteren genommen wird, die Bildung der letzteren aus demselben leicht nachweisen. Nach Abzug der Cerinsäure blieben Kohlenstoff und Wasserstoff übrig:

100	C.	80	H.	12 O. Korkwachs
42	C.	33	H.	12 O. Cerinsäure
58	C.	47	H.	

Es lässt sich aber, wie oben erwähnt, bei der Oxydation des Korkwachses mit Salpetersäure die Bildung von Kohlensäure u. Oxalsäure nachweisen, und da die Entstehung von Wasser bei diesem chemischen Processe nicht in Zweifel zu stellen ist, so zerfällt demnach das Korkwachs durch die Behandlung mit Salpetersäure in Cerinsäure, Kohlensäure, Oxalsäure und Wasser. Die Bildung anderer Producte konnte nicht aufgefunden werden.

Korkcellulose. Seines Verhaltens gegen Schwefelsäure, der Art und Weise seiner Bildung, und der hieraus hervortretenden Aehnlichkeit wegen, mit der von Payen aus der Holzfaser dargestellten Cellulose, belegt D. mit diesem Namen den unlöslichen, weissen, flokkigen Körper, der nach der Behandlung des Korkes mit Salpetersäure in der Flüssigkeit suspendirt bleibt. Man erhält denselben rein, wenn er, nachdem die Cerinsäure abgenommen ist, mit Wasser so lange ausgewaschen wird, bis alle anhängenden Säuren entfernt und durch wiederholte Digestion mit starkem Weingeiste von diesem nichts mehr aufgenommen wird.

Die Korkcellulose ist unlöslich in kaltem und heissem W., Weingeist, Aether; — von concentrirter Salpetersäure und Salzsäure wird sie nicht weiter verändert, eben so wenig von kaustischem Kali und Ammoniak; in concentrirter Schwefelsäure löst sie sich mit Leichtigkeit, ohne Veränderung der Farbe; — auf Platinblech erhitzt, entzündet sie sich, ohne vorher zu schmelzen und brennt mit hell leuchtender Flamme; — in einem Glasrohr erhitzt, entwickeln sich empyreumatisch riechende Producte, deren Geruch nichts Abweichendes von den gewöhnlichen zeigt, welche durch die trockne Destillation stickstofffreier Körper entstehen.

Die Bildung dieses Körpers bei der Oxydation des Korkes wurde schon von Chevreul bemerkt u. derselbe für Holzfaser gehalten, von andern Chemikern nicht angegeben, oder übersehen. Zwei Analysen der bei 100° getrockneten Substanz gaben folgende Resultate:

C	44,80	45,01	12	44,91
H	6,05	6,06	20	6,11
O	49,15	48,93	10	48,98
	100,00	100,00		100,00

(Ann. der Chem. und Pharm. XLV. p. 286—298.)

Destillationsproducte der Chinasäure, nach Woehler.

Eine Untersuchung der Destillationsproducte der Chinasäure, die noch nicht beendigt ist, hat zu folgenden Resultaten geführt:

A. Das halb liquide, halb krystallinische Product von der Destillation der Chinasäure besteht in der Hauptsache 1) aus Benzoësäure, 2) aus einer der salicyligen Säure oder Carbolsäure sehr ähnlichen liquiden, flüchtigen Säure, und 3) aus einem neutralen krystallisirbaren Körper.

B. Dieser letztere Körper krystallisirt in farblosen, sechsseitigen Prismen und ist in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich. Er ist ausgezeichnet durch sein merkwürdiges Verhalten zu oxydirenden Substanzen. Vermischt man seine Lösung mit aufgelöstem Eisenchlorid, so färbt sie sich sogleich schwärzlich roth und nach wenigen Augenblicken erfüllt sich die Flüssigkeit mit den prachtvollsten grünen, metallglänzenden Krystallnadeln. Gleich dem Eisenchlorid wirken Chlor, Salpetersäure, salpetersaures Silberoxyd, chromsaures Kali. Aus dem Silbersalze wird dabei das Silber metallisch ausgeschieden, aus dem chromsauren Salze grünes Chromoxyd.

C. Der so gebildete grüne Körper ist dem Murexid sehr ähnlich, übertrifft es aber noch an Glanz und Schönheit; am ähnlichsten sind Glanz und Farbe dem metallischen Goldgrün der Canthariden. Der Akt seiner Bildung ist eines der glänzendsten Krystallisations-Phänomene. In kaltem Wasser ist er so gut wie unlöslich. Von Alkohol wird er mit rother Farbe aufgelöst; beim Verdunsten krystallisirt er wieder in grünen Prismen.

D. Beim gelinden Erwärmen für sich oder mit Wasser zerlegt sich dieser grüne Körper in eine farblose, krystallinische, in Wasser lösliche Substanz und in das von Woskresensky entdeckte Chinoyl, welches sich sublimirt.

E. Uebergiesst man den grünen Körper mit schwefliger Säure, so löst er sich allmälig zu einer farblosen Flüssigkeit auf, aus der man nach dem Concentriren wieder die farblosen sechsseitigen Prismen *B* erhält. Eben so wirkt Zinnchlorür.

F. Diese beiden Körper, den farblosen *B* und den grünen *C*, kann man unmittelbar aus dem Chinoyl hervorbringen, wenn man dieses der Einwirkung reducirender Materien, d. h. der Einwirkung von Wasserstoff im Ausscheidungszustande aussetzt. Tropft man in eine gesättigte Lösung von Chinoyl schweflige Säure oder Zinnchlorür in richtiger Menge, so erfüllt sie sich nach wenigen Augenblicken mit den prachtvollsten grünen, metallglänzenden Prismen. Auch ist diess die vortheilhafteste Bereitungsmethode dieses Körpers. — Eben so bildet er sich, wiewohl weniger rasch, wenn man in eine Chinoyllösung Krystalle von schwefelsaurem Eisenoxydul legt, wenn man in eine mit Salzsäure schwach sauer gemachte Chinoyllösung Zink stellt oder den galvanischen Strom hindurch leitet.

Digitized by Google

G. Mischt man die Chinoyllösung mit einem Ueberschusse von Zinnchlorür oder schwefliger Säure, so geht die Wirkung weiter und man erhält die farblosen sechsseitigen Prismen. Die einfachste Bereitungsmethode dieses letzteren Körpers ist, schweflige Säure in ein Gemenge von Wasser und Chinoyl zu leiten, bis sich letzteres ganz aufgelöst hat, und die Lösung zur Krystallisation abzudampfen. Die gebildete Schwefelsäure bleibt in der Mutterlauge und ist bei gelinder Wärme ohne Wirkung auf die Krystalle.

H. Die merkwürdigste Bildungsweise der grünen Krystalle ist durch wechselseitige Einwirkung des farblosen Körpers *B* und des Chinoyls. Vermischt man die Lösungen beider, so vereinigen sie sich augenblicklich zu den grünen Krystallen. Aehnlich wirkt Alloxantin, welches dabei in Alloxan verwandelt wird.

I. Leitet man einen Strom von Schwefelwasserstoffgas durch eine Chinoyllösung, so färbt sie sich sogleich roth, dann trübt sie sich und es schlägt sich in grosser Menge ein dunkler flockiger Körper nieder, der nach dem Trocknen eine dunkel olivengrüne, lockere Masse bildet, die einen schwachen mercaptanartigen Geruch besitzt. Dieser Körper ist mit tief gelbrother Farbe in Alkohol leicht löslich. Beim Verdunsten bleibt er als eine schwarzgrüne, glänzende, amorphe Masse zurück. Er ist eine organische Schwefelverbindung und enthält über 19 pCt. Schwefel.

K. Die von diesem Körper abfiltrirte farblose Flüssigkeit hinterlässt nach dem Verdunsten eine farblose, krystallisirende, aber leicht veränderliche zweite Schwefelverbindung, dadurch ausgezeichnet, dass aus ihrer Lösung in Wasser durch dieselben oxydirenden Einflüsse, wodurch aus dem Körper *B* die grünen Krystalle erzeugt werden, ein hellbrauner, fast wie Eisenoxydhydrat aussehender Körper gefällt wird, der eine dritte organische Schwefelverbindung ist. Er ist in Alkohol mit rothgelber Farbe löslich und scheint daraus krystallisiren zu können.

L. Leitet man Tellurwasserstoffgas durch eine Chinoyllösung, so wird es sogleich zersetzt unter Fällung eines grauschwarzen Pulvers. Dieses ist reines Tellur. Das Chinoyl aber findet man in den farblosen krystallisirenden Körper *B* verwandelt.

M. Das Chinoyl ist $= C_{15} H_{10} O_5$ (Woskr.).
Der grüne Körper *C* $= C_{15} H_{10} O_5 + 2$ H.
Der farblose Körper *B* $= C_{15} H_{10} O_5 + 4$ H.
Die olivengrüne Schwefelverbindung $= C_{15} H_{10} O_5 + 2 H_2S$ (?).
(Ann. der Chem. und Pharm. XLV. p. 354—356.)

Combination der Darstellungen von *Kali tartaricum* und *Natron bicarbonicum*, nach Uterhank.

In dem Verhältnisse, wie Duflos in seinem chemischen Apothekerbuche angiebt, werden etwas zerkleinerte Weinsteinkrystalle in eine

Digitized by Google

passende Flasche geschüttet. Die Oeffnung der Flasche wird mit einem Pfropfen, durch welchen zwei Glasröhren genau anschliessend hindurchgehen, luftdicht verschlossen. Die kürzere bis auf den Boden der Flasche reichende Röhre wird, indem man eine bodenlose Medicinflasche mittels eines Pfropfens darauf befestigt, in einen Trichter verwandelt. Die längere zweischenkelig gebogene Röhre wird mit ihrem längeren Schenkel in ein Zuckerglas, das zur Aufnahme des *Natrum carbonicum* bestimmt ist, bis auf dessen Boden hinuntergeführt. Um eine mögliche Verstopfung der Glasröhre zu vermeiden, kann eine perforirte Holzscheibe, durch deren Mitte die Glasröhre geleitet wird, in der Entfernung eines halben Zolles vom Boden des Glases angebracht werden. Das Zuckerglas wird alsdann mit fast ganz zerfallenem und etwas zerriebenem *Natrum carbonicum* angefüllt und, nachdem im Anfange der Entwickelung die atmosphärische Luft fortgetrieben ist, mit einer nassgemachten, an der Glasröhre befestigten Blase luftdicht verschlossen. Die Lösung des kohlensauren Kalis wird nun kochendheiss nach und nach auf den in der Entbindungsflasche befindlichen Weinstein gegossen und durch Hineinsetzen der Flasche in eine mit heissem Wasser gefüllte Schale und öfteres Erneuern des heissen Wassers die Entwickelung der Kohlensäure möglichst gleichmässig zu erhalten gesucht.

Durch Anwendung von 3 *U.* Weinstein und 18 Unzen in 5 *U.* Wasser gelöstem kohlensaurem Kali wurden regelmässig 20 Unzen des oben erwähnten einfach-kohlensauren Natrons in doppeltkohlensaures Salz verwandelt. *(Arch. der Pharm. XXXIII. p. 298—299.)*

Ueber die Anwendung der circularen Polarisation als Reagens auf Zuckerarten, von Ventzke.

Wir lassen hier die zunächst auf die praktische Anwendung des im vorigen Jahrgange 1842 S. 426 beschriebenen Apparates bezügliche Fortsetzung folgen und zwar absichtlich mit aller Ausführlichkeit, weil sie eine vollständige Anleitung zu Prüfungen von Syrupen und Rohzuckern enthält, deren Werth zum grossen Theile in den Details liegt. Vorher erörtert der Verf. noch den Einfluss einiger Nebenumstände.

Der Einfluss der Temperatur auf die Circular-Polarisation. An Rohrzuckerlösungen von 25 p. c. Gehalt hatte V. häufig die Beobachtung gemacht, dass eine bedeutende Temperaturerhöhung keinen Einfluss auf ihre Abweichung nach rechts hatte. Da eine sehr concentrirte Rohrzuckerlösung durch Erwärmung bedeutend an spec. Gewicht abnimmt, folglich auch der Einfluss dieser Abnahme auf die Polarisation um so augenfälliger sein musste, so machte er folgende Versuche:

a) Er nahm eine Rohrzuckerlösung, welche bei 17½° C. 1,343 hatte, und beobachtete bei der Normallänge der Schicht = 234 Mm.

Digitized by Google

die Abweichung. Sie betrug 174° rechts. Hierzu wurde die Messingröhre benutzt, welche ein Ansatzrohr hat, um die sich ausdehnende Zuckerlösung aufzunehmen, welche man in der Röhre auf 80—85° C. erhitzte. Trotz dieser bedeutenden Temperaturerhöhung zeigte sich keine veränderte Abweichung, wie man doch hätte vermuthen sollen, da durch das verminderte specif. Gewicht jene geringer hätte sein müssen.

Um einen Vergleichungspunkt zu haben, erwärmte man obige Zuckerlösung bis auf 85° C. und fand, dass sie 1,306 hatte. Nun setzte man so viel Wasser zu, dass man eine Lösung von derselben Dichtigkeit bei 17½° hatte, und unterwarf sie in dem beschriebenen Rohre der Polarisation. Sie zeigte 156° Drehung nach rechts, also 18° weniger als die Lösung von 1,343, welche durch Erhitzung auf die Dichtigkeit von 1,306 gebracht war, mithin 0,037 verloren hatte.

Die Röhre konnte bei der angegebenen Temperaturerhöhung höchstens um 0,5 Mm. verlängert worden sein, was einer Vermehrung der Abweichung von etwa 0,3° entspricht, also wohl bei so concentrirten Lösungen noch in dem Bereiche der Beobachtungsfehler liegen dürfte.

Es fragte sich nun, wie sich Zucker, der eine Drehung nach links hat, unter solchen Umständen verhält.

b) V. bereitete sich einen solchen künstlich auf die von Mitscherlich (Berichte der Akademie zu Berlin, 1842. S. 150) angegebene Weise durch 2½stündiges Kochen von Rohrzucker mit Weinsteinsäure und Abscheidung derselben durch kohlensauren Kalk. Die Zuckerlösung hatte bei 18° C. 1,245 Dichtigkeit und gab bei Anwendung der beschriebenen Röhre eine Abweichung von 49° links. Auf 59—63° C. erhitzt, war die Drehung 23—24° links, also 25—26° geringer als bei 18°. Jetzt suchte V. das spec. Gew. dieser Zuckerlösung bei 58—62° auf; es war 1,210—1,215. Wurde sie nun so weit verdünnt, dass sie bei 18½° C. 1,212 zeigte, und nun die Drehung ausgemittelt, so ergaben sich 36,2° nach links.

c) Um nun einen natürlichen Fruchtzucker einem gleichen Verfahren zu unterwerfen und dabei auch zu sehen, ob die Gegenwart von Traubenzucker einen Einfluss ausübt, nahm V. einen aus Honig erhaltenen Fruchtzucker, der mit so viel Traubenzucker (ebenfalls aus Honig) gemengt war, dass seine Rotation noch nach links blieb. Er hatte bei 19° C. eine Dichtigkeit von 1,083 und zeigte eine Abweichung von — 12°, erhitzt bis auf etwa 60° C. — 8°.

Die Flüssigkeit hatte bei dieser Temperatur 1,070, und wenn sie so weit verdünnt war, dass sie bei 18° C. ebenfalls 1,070 zeigte, so war die Abweichung nach links 10°.

Die Resultate dieser Versuche machen es wahrscheinlich, dass, nach *a*, bei Zuckerlösungen, welche nach rechts polarisiren, gerade die durch die verminderte Dichtigkeit erzeugte geringere Abweichung durch die Wärme ausgeglichen wird. Umgekehrt wird es sich mit dem Zucker verhalten, welcher eine Drehung nach links bedingt. Hier ist der Einfluss der Wärme um so augenscheinlicher, da sie sich zu

Digitized by Google

der Verminderung, welche durch die Ausdehnung entsteht, noch hinzu addirt.

Sonach scheint es wirklich, als ob die Wärme an sich stets eine Drehung nach rechts bewirke, die in einem bestimmten Verhältnisse steht mit der Drehungsabnahme, welche durch die Ausdehnung hervorgebracht wird, so dass jene bei der Circular-Polarisation nach rechts aufgehoben, bei der nach links verdoppelt wird, also hier bei der Beobachtung sehr merklich sein muss, dort aber ganz verschwindet.

Da aber in praktischer Beziehung nur Zuckermengungen in Betracht kommen, die eine Rechtsdrehung haben, jedenfalls die Temperatur während der Beobachtung keinen Einfluss hat, so kann sie also unberücksichtigt bleiben.

Anders verhält es sich freilich mit der Bestimmung der Dichtigkeit der zu untersuchenden Zuckerlösungen. Hier muss, wenn irgend zuverlässige Ergebnisse erhalten werden sollen, stets eine gleiche zu Grunde gelegt werden, die schon oben zu 1,1056 bei 17½° C. (25 p. c. Zuckergehalt) angenommen wurde. — Die Temperatur kann wohl nur zwischen 8 und 28° C. wechseln. Zu bequemer Ausmittelung, welche Dichtigkeit die Normalflüssigkeit bei diesen Graden haben wird, theilt V. folgende Tabelle mit:

Tabelle A.

Grade C.	Dichtigkeit.	Grade C.	Dichtigkeit.	Grade C.	Dichtigkeit.
28	1,1028	21	1,1048	14	1,1064
27	1,1031	20	1,1050	13	1,1066
26	1,1034	19	1,1052	12	1,1068
25	1,1037	18	1,1054	11	1,1070
24	1,1040	17	1,1058	10	1,1072
23	1,1043	16	1,1060	9	1,1074
22	1,1045	15	1,1062	8	1,1076

Bestimmung des Wassergehaltes und der unlöslichen Stoffe in den Zuckersorten. Rohzucker, Farine u. s. w. führen hygroskopisches Wasser, so wie unlösliche Stoffe, theils aus dem Zuckerrohr, theils als zufällige Verunreinigungen mit sich. Es fragt sich, ob diese Verluste ohne weiteres durch Anwendung des Aräometers zu bestimmen sind? V. hat vielfältige vergleichende Versuche mit sehr abweichenden Sorten Rohzucker gemacht und sowohl durch Trocknung als Abscheidung der unlöslichen Stoffe durch Filtriren diese Verluste zu bestimmen gesucht und dann mit dem procentischen Gehalte an trockner Substanz, welche das Aräometer angab, verglichen und stets gefunden, dass diese Frage hinreichend genau für den Fabrikbedarf durch das Aräometer beantwortet werden kann.

Beispielweise führt V. die weiter unten speciell durchgeführte Untersuchung eines sehr braunen Manilla-Rohzuckers an, welcher gab:

Digitized by Google

Wasser	5,52 p. c.
unlösliche Stoffe	0,33 —
Verlust	5,85 p. c.

Das Aräometer giebt 6 p. c. an und V. hält diese Angabe für richtiger als das Resultat der Untersuchung, denn es hält äusserst schwer, selbst bei wochenlangem Trocknen, alles anhängende Wasser aus so klebrigen Zuckern wie dieser Manilla zu entfernen.

In der Tabelle *B.* ist 1 Th. des zu prüfenden Zuckers in 3 Th. Wasser gelöst angenommen. Sie weist nach, wie viel trockner Zucker in der zu untersuchenden Probe bei der gleichzeitig auszumittelnden spec. Dichtigkeit und Temperatur in 100 Th. enthalten ist.

Der Tabelle *C* ist eine Lösung von 3 Th. Syrup in 7 Th. W. zu Grunde gelegt. Sie giebt den Wassergehalt in 100 Th. des zu prüfenden Syrups an. Man kann sie auch benutzen für Zucker oder Syrupe, die bis zu einem gewissen Grade concentrirt worden sind, und wo es von Interesse sein kann, den Wassergehalt kennen zu lernen. Sobald man ihn jedoch unter 14 p. c. vermuthet, kann man die Auflösungen machen, wie sie die Tabelle *B* verlangt, und dann diese benutzen. Auf diese Weise ergänzen sich beide Tabellen.

Der procentische Gehalt an Syrupzucker in Mengnng mit Rohrzucker. Fast gleichzeitig mit V's. Versuchen über den Einfluss der Wärme auf die wässrigen Zuckerlösungen bei freiem Luftzutritte hat Soubeiran seine Studien über diesen Gegenstand bekannt gemacht. Indem V. hauptsächlich die Operationen der Zuckerfabriken im Auge behielt, weicht sein Verfahren darin ab, dass er das verdampfende W. nicht condensirte und in die Zuckerlösung zurückfliessen liess, sondern es durch steten Zufluss destillirten Wassers ersetzte. Diese Abweichung scheint die Verschiedenheit in den Resultaten zu bedingen, denn niemals konnte V. eine Drehung nach links hervorbringen, selbst durch 40stündiges starkes Kochen eines grünen Basternsyrups, der also schon mehrere Kochungen in der Fabrik durchgemacht hatte. Er zeigte keinen Absatz von Ulminsubstanzen, eben so wenig liess sich Rohrzucker durch Behandlung mit Chlorwasserstoffsäure nachweisen, denn die Polarisation blieb nach Anwendung derselben = 0. Noch ferner gekocht, fing dieser Syrup an, durch hellbraune Ulminsubstanzen getrübt zu werden, und es zeigte sich eine Drehung von einigen Graden nach rechts. (Schluss folgt.)

Allgemeine pharmaceutische Angelegenheiten.

Ueber die neue Ausgabe der preussischen Pharmakopöe. Die kürzlich mitgetheilten Bemerkungen von Klose veranlassen Herrn Dr. Bley zu folgenden Bemerkungen:

Es ist nicht in Abrede zu stellen, dass der Arzneischatz bis dahin noch eine Menge Mittel in sich begreift, welche zum grossen Theil als Ballast anzusehen sind, dass aber unter der im vorstehenden Aufsatze aufgeführten Reihe, welche ausscheiden sollen, auch

Digitized by Google

manche wirksame Mittel enthalten sind, kann nicht bezweifelt werden, dahin möchten gehören:

Cortex Angusturae, Cort. Chinae ruber, Ol. Origani cretici, Extract. Ratanhiae, Sal thermarum Carolinarum, Sem. Sabadillae, Radix Saponariae, Rad. Tormentillae, Acidum phosphoricum purum, Aq. Asae foetidae, Aqua Rub. Idaei, Carbo spongiae, Chinium* und *Cinchoninum sulphuricum, Elixir e Succ. Liquiritiae, Emplastr. aromatic. Conii, Hyoscyami et Meliloti, Extract. Cantauri min., Chamomillae, Graminis, Millefolii, Aconiti, Arnicae, Belladonnae, Calami, Chinae, Pimpinellae, Marrubii, Chinae frigide parat., Valerianae frigid. paratum, Ferri pomatum, Ferrum oxydulat. nigr., Kali causticum, Liquor Hydrargyri nitric.; Ol. camphoratum, Ol. Jecor. aselli, Species ad cataplasma.

C. Chin. rub. ist manchem Arzte ein schätzbares Mittel und durch seinen reichen Gehalt an Chinin und Cinchonin gerechtfertigt; *Ol. Origani* gilt immer noch als Mittel gegen Zahnweh; *Extract. Ratanh.* von vielen Aerzten sehr gerühmt; eben so das freilich theure *Sal. thermar. Carolinar.; Acidum phosphoricum* dürfte wohl ungeachtet der Ausmerzung immer in Gebrauch bleiben; *Aq. Rub. Idaei* ist eines der bessern destillirten Wasser, wenn es mit wenig Weingeist dargestellt wird, die gedachten Pflaster werden nicht allein von Aerzten, sondern *E. aromaticum* auch vom Publikum oft verlangt. Die angeführten Extracte sind zum Theil die noch am meisten gebräuchlichen und sicher auch wirksamsten, wenn sie, wie gewiss jetzt meist, zweckmässig bereitet sind; *Ol. Jecoris* ist bereits ein beliebtes Volksarzneimittel. Soll der Apotheker viele dieser Mittel nicht mehr halten, so werden sie bald in den Kaufläden der Krämer zu finden sein, und das nicht reichliche Brod des Apothekers so noch mehr geschmälert und Pfuscherei befördert werden. Aber noch viele Aerzte werden sich davon nicht trennen wollen; so ist die Ausscheidung denn nur eine auf dem Papiere bestehende, also eine halbe Maassregel, und diese taugen nichts. Wer wird aber den Apotheker für die Ausscheidung eines Theils seines darin eingelegten Kapitals entschädigen?

Neu aufgenommen sollen werden: *Herb. Ballotae lanatae*; dieses wird nach seinem chemischen Gehalte sicher durch das verwandte *Herb. Marrubii* ersetzt; *Folia bucco* wurden und werden fast niemals gebraucht. *Flores stöchados* werden in Gasthäusern wohl den Fuhrleuten zur Zierde ihrer Hüte gegeben, aber der Apotheker setzt in 10 Jahren wohl kaum eine Unze davon ab. — *Aqua Cascarill.* möchte wohl wenig mehr an Wirksamkeit besitzen, als *Aq. Rub. Idaei? Extr. Sennae* wird sicher ein Mittel, das weniger noch als ***Extractum Fumariae*** gebraucht werden dürfte. Wenn Herr Dr. Klose wünscht, dass statt des ***Emetinum coloratum*** nur das reine eingeführt werden möchte, so scheint derselbe nicht zu wissen, dass das reine ein sehr kostbares Mittel ist, welches

Digitized by Google

in arzneilicher Hinsicht wohl wenig mehr Wirksamkeit als das *coloratum*, welches viel wohlfeiler herzustellen ist, leisten dürfte, und theure Arzneimittel sind doch den meisten der Herren Aerzte nicht erwünscht, wofür die gegenwärtigen Verordnungen des grössten Theiles derselben die sprechendsten Belege geben.

Wenn man bei Herausgabe der neuen Pharmakopöe die vielfachen zum Theil triftigen Bemerkungen benutzen würde, welche über die vierte Ausgabe erschienen sind, so steht zu hoffen, dass das neue Werk ein eben so geschätztes werden wird, als es die dritte Ausgabe war. (*Arch. der Pharm. XXXIII. p.* 339—340.)

Personal-Notiz. Herr Dr. A. Buchner sen. in München ist auf sein Ansuchen der Stelle eines Mitgliedes des Medicinal-Ausschusses für Oberbaiern enthoben, dieselbe dem Prof. Dr. Kaiser an der polytechnischen Schule übertragen u. Herr Apotheker Walz in Speier zum Mitgliede des Medicinal-Ausschusses für Rheinbaiern ernannt worden.

Kleinere Mittheilungen.

Chemische Untersuchung der *Impatiens noli tangere*. Nach Mueller enthalt. 100 Th. trockn. Pulver der Blätter dieser Pflanze 2,04 Chlorophyll und Oel, 15,25 bittern, harzigen, brechenerregenden Stoff, 1,42 Wachs, 4,77 Harz, 1,06 Zucker, 7,24 Gummi, 4,96 eisenbläuenden Gerbstoff, 3,68 eisengrünenden Gerbstoff, 10,33 Eiweiss, 30,66 Pflanzenfaser, 17,49 Salze (Kalk, Kali, Magnesia, Kieselerde, Eisenoxyd, Schwefels., Kohlens., Phosphors., Chlor). Der brechenerregende Stoff, welcher zum Theil schon durch Aether, besser durch Alkohol ausgezogen wird und den der Verf. Impatiinid nennt, ist jedenfalls noch complexer Natur. (*Arch. der Pharm. XXXIII. p.* 277—286.)

Unterschwefels. Quecksilberoxydul und Quecksilberoxyd. Frisch gefälltes Hg_2O löst sich nach Rammelsberg in Unterschwefels. auf und die Lösung giebt beim Verdampfen ein weisses, krystallinisches Salz, welches 74,78 p. c. Hg_2O enthält, also neutral und wasserfrei ist, sich in W. schwer, in verdünnter Salpetersäure leicht löst, durch Kochen mit W. geschwärzt, durch Alkalien zersetzt wird und in der Hitze metall. Quecksilber, Schwefels. und schwefels. Quecksilberoxyd giebt. — Digerirt man HgO mit Unterschwefelsäure, so krystallisirt beim Verdampfen das Oxydulsalz und freie Schwefelsäure bleibt zurück. Bei Ueberschuss von HgO erhält man jedoch ein bas. Salz als gelblich-weisses, durch Kali zersetzbares, in verdünnter Salzs. lösliches, in der Hitze zischendes und z. Th. in Metall und schwefels. Quecksilberoxydul zerfallendes Pulver. Dasselbe enthält 80,84 HgO u. 20,05 S_2O_5, ist also $= 5\,HgO + 2\,S_2O_5$. (*Pogg. Ann. LVIII. p.* 472—474.)

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Hirschfeld.**

Digitized by Google

Pharmaceutisches Central Blatt.

31. Mai 1843. № 24.

Redaction: Dr. A. Weinlig.

INHALT. Ueber die Anwendung der circularen Polarisation als Reagens auf Zuckerarten, von VENTZKE. (Beschluss). — Ueber die analytische Anwendung schwefligsaurer Salze, von BERTHIER.

KL. MITTH. Analyse des Ludwigsbrunnens zu Homburg vor der Höhe, von WILL und FRESENIUS. — Analyse des Natronsalpeters aus Peru, von HOFSTETTER, — Analyse des Bitterwassers von Birmenstorf im Canton Aargau.

Ueber die Anwendung der circularen Polarisation, als Reagens auf Zuckerarten, von VENTZKE (Schluss).

Sollte es wohl noch bezweifelt werden können, dass hier, wie in den vielen durch SOUBEIRAN angeführten Fällen, der Syrup u. Fruchtzucker (SOUBEIRAN's Chylariose) sich in Traubenzucker verwandeln? — Ein bis zur wieder anfangenden Rechtsdrehung gekochter Syrup hat stets nach Monaten einen Absatz von Traubenzucker-Krystallen gegeben, und wenn man Rohrzucker auch nur 32 Stunden so mit Wasser kochte, dass dieses, wie bei SOUBEIRAN, sich sammt der erzeugten Ameisensäure condensirte und zurückfloss, so wurde die ganze Masse nach 4—6 Wochen fest durch den krystallisirenden Traubenzucker, gemengt mit Fruchtzucker, ganz analog den Erscheinungen, die sich bei Kochung des Rohrzuckers mit Schwefelsäure zeigen.

SOUBEIRAN beobachtete stets bei langer Kochung ein Zurückgehen der Drehung von links nach rechts. Wodurch anders als durch Erzeugung von Traubenzucker ist diese bedeutende Rechtsdrehung erklärlich, wenn man nicht das allerunwahrscheinlichste annehmen will, nämlich eine Rückbildung in Rohrzucker? Jedenfalls muss vermuthet werden, dass, wenn die sich erzeugende Ameisensäure in der Flüssigkeit bleibt, sie als Contact-Substanz einen Einfluss ausüben kann, der dem anderer Säuren analog ist. Es spricht daher noch nichts entscheidend gegen die Erzeugung eines besonderen, nicht polarisirenden Zuckers, den V. Syrupzucker genannt hat und der auch noch nach

Digitized by Google

Mitscherlich's Vermuthung entsteht, wenn trockner Rohrzucker bei 160° geschmolzen wird.

Mögen nun fernere Versuche diesen für die Technik wichtigen Gegenstand weiter aufklären; immer wird es erlaubt sein, zur Zeit anzunehmen, dass alle in einer Fabrik zur Untersuchung kommenden Zucker und Syrupe ausser einigen färbenden und stickstoffhaltigen Substanzen und zufälligen Beimischungen nur hauptsächlich Mengungen von Rohr- und Syrupzucker sein werden, deren Verhältniss zu einander durch die Polarisation auszumitteln sein dürfte.

Es bleibt noch die Frage zu beantworten, ob Syrupzucker, dem Rohrzucker in gewissen procentischen Verhältnissen zugesetzt, diesen in eben dem Maasse weniger nach rechts polarisiren macht? Um hierüber zur Gewissheit zu kommen, versetzte man farblose Syrupzuckerlösung von der Normaldichtigkeit von 1,1056 mit einer Rohrzuckerauflösung von derselben Dichtigkeit, so dass hiervon 20, 40, 60 oder 80 p. c. in der Masse enthalten waren, und fand, dass die Rechtsdrehung völlig übereinstimmend blieb mit dem Gehalte an Rohrzukker.

Nun war es ohne Schwierigkeit, den Apparat so einzurichten, dass ohne weitere Tabellen oder Rechnungen sogleich der Procentgehalt an Rohrzucker abgelesen, also auf eine bequeme Weise ausgemittelt werden konnte. Da reiner Rohrzucker 56° giebt, Syrupzucker = 0 ist, so befestigte V. auf die Axe des Prismas E^1 (Figur 14 Taf. II 1842) ein Rad von 90 Zähnen, das in ein zur Seite angebrachtes Getriebe von 14 Zähnen greift, welches also eine ganze Umdrehung macht, während das Prisma 56 Grade des Kreises beschreibt. Denn 56 verhält sich zu 360 (der Gesammtzahl der Grade) wie 14:90. Auf das Getriebe ist eine Scheibe L befestigt, welche in 100 Grade getheilt ist. Der festsitzende Zeiger bei L wird also jedesmal die Procente an Rohrzucker anzeigen, welche einer bestimmten Drehung des Prismas entsprechen.

Speciell durchgeführte Beispiele.

1. *Grüner Bastern-Syrup.* *a*) Abwägung. Die Gefässe, worin sie geschieht, sind Glascylinder mit Fuss und flachem Rande, etwa 9,5″ hoch und 1,9″ weit. Auf den Rand ist eine dicke Glasplatte gut aufgeschliffen und kann durch einen Bügel mit Pressschraube fest aufgedrückt werden, so dass der Cylinder in jeder Richtung bewegt werden kann, ohne dass Flüssigkeit verschüttet werden oder Verdunstung Statt finden kann. Man mittelt vorläufig, und als für immer dienend, ungefähr aus, wie weit der Cylinder durch 100 Gr. Syrup gefüllt wird, und bemerkt die Stelle durch einen Feilstrich. Die Wage muss bei einer Belastung von 600 Gr. noch auf einige Mgr. genau sein und die Schalenarme, der bequemen Einfüllung wegen, eine Länge von etwa 15″ haben.

Jetzt wird zur Bestimmung des Wassergehaltes des Syrups der wohlgetrocknete Cylinder nebst Glasplatte auf die Wage gebracht, zur Ermittelung der Tara.

Digitized by Google

Sie sei 213,500 Gr.

Der Cylinder, bis zum Feilstrich mit Syrup gefüllt, hat nun Brutto 317,575 —

Folglich ist das Gewicht des Syrups Netto 104,075 —

Zur Anwendung der Tab. *C* werden zu 3 Theilen Syrup 7 Theile Wasser gesetzt, also 3 : 7 = 104,075 zu 242,841 —

Das gesammte Gewicht, welches also auf die Wage gelegt werden muss, beträgt 317,575 + 242,841 = 560,416 Gr.

Das Zuwägen des Wassers geschieht leicht so, dass man erst etwa 5 Gr. von den Gewichten zurücknimmt, das ungefähr erforderliche Quantum W. zugiesst, dann das zurückgesetzte Gewicht wieder aufstellt und das nun noch fehlende Wasser durch eine Pipette mit feiner Oeffnung zutröpfelt, wodurch man die Unannehmlichkeit leicht vermeidet, zu viel Wasser zuzusetzen. Die Methode, eine bestimmte Menge Syrup abzuwägen und das Wasser dem Maase nach zuzusetzen, ist nicht zu empfehlen.

Jetzt wird die Glasplatte aufgesetzt und durch den Bügel festgeschraubt, worauf die Auflösung durch Schütteln befördert wird, so lange, bis man gewiss überzeugt ist, dass an den Wänden des Glases kein Syrup mehr haftet, was leicht Statt findet und nicht übersehen werden darf. Bei Rohzuckern lösen sich die schmierigen Klümpchen oft sehr langsam auf.

b) Bestimmung des Wassergehaltes. Hierzu benutzt V. ein Aräometer, welches von 1,0800—1,1100 reicht und so gearbeitet ist, dass 5 Zehntausendtheile bequem abgelesen, die dazwischen liegenden Theile noch annähernd abgeschätzt werden können. Ferner ein Thermometer nach Celsius, dass nur von 0—40° getheilt zu sein braucht.

Nachdem sich die Luftblasen aus der Lösung bei ruhigem Stehen entfernt haben, wird der Cylinder geöffnet und sogleich das Aräometer langsam eingesenkt, so das man es nicht eher loslässt als bis es schwimmt. Es zeigt 1,0985.

Zugleich wird die Temperatur ermittelt. Sie ist 21°.

Die Tabelle zeigt für 1,098 bei 21° 21,7 p. c. Wasser
— 1,099 — — 20,9 — — —

Differenz 0,8 p. c.

Auf ein halbes Tausendtheil kommen also 0,4 in Abrechnung, giebt 21,7 minus 0,4 = 21,3 p. c. Wassergehalt als Resultat des Versuches.

c) Bestimmung des Rohrzuckergehaltes. Es werden ungefähr 120 Gr. des Syrups in etwa eben so viel Wasser gelöst und dann auf die bereits beschriebene Weise entfärbt. Hierzu gehören bei sehr dunkel gefärbten Körpern, wozu die hier untersuchte Gattung stets zu rechnen ist, Cylinder von 2—3 Fuss Länge bei etwa 1 Zoll Durchmesser. Will man gern mit geringeren Mengen Syrup arbeiten und dadurch die beschwerliche Entfärbung sich erleichtern, so muss man ein Aräometer von kleineren Dimensionen benutzen. Bei seiner

Digitized by Google

Anwendung bedarf es aber um so grösserer Vorsicht in der Bestimmung der Normaldichtigkeit. Diese wird, nachdem die Temperatur genau ermittelt ist, nach Maassgabe der Tabelle *A* auf die Weise genommen, dass man so lange Wasser zu der entfärbten Syruplösung zusetzt, bis sie erreicht ist.

Sie zeige nun eine Temperatur von 22°, mithin muss die Normaldichtigkeit nach der Tabelle 1,1045 sein.

Der Cylinder wird, um alle Verdunstung bei nicht sofortiger Füllung der Röhren zu vermeiden, mit der Glasplatte bedeckt.

Da bei Verdünnung der Lösung bis zur Normaldichtigkeit das Aräometer öfters eingesenkt werden muss, so hat man es beim Herausnehmen in W. zu stellen und vor dem Wiedergebrauche stets sorgfältig abzuwaschen und mit einem reinen leinenen Lappen abzutrocknen. Zumal bei Anwendung des so bequemen kleinern Aräometers ist diese Vorsicht genau zu beobachten, weil sonst leicht Irrthümer von mehreren Procenten veranlasst werden können.

Jetzt wird ein Beobachtungsrohr von der Normallänge von 234 Mm. mit der eben bereiteten Syruplösung von 1,1045 gefüllt und in den Apparat gebracht, so wie es a. a. O. beschrieben ist. Die Vergleichsflüssigkeit von indigsaurem Eisenoxyd in dem Rohre *M* wird ebenfalls nach der Lampenflamme gerichtet, und wenn man nun mit beiden Augen in einer Entfernung von 4—6″ zugleich durch das Prisma *E*¹ und durch *M* sieht, so wird man durch Drehung des erstern nach rechts genau die Färbung von Roth im Beobachtungsrohre hervorbringen können, die mit der constanten in *M* übereinstimmt. Nun kann der Gehalt des Syrups unmittelbar auf der beschriebenen Kreisplatte *L* abgelesen werden. Er beträgt 60,75 p. c. an Rohrzucker. Diess ist natürlich für trockne Substanz gerechnet.

Es ist oben ermittelt worden, dass dieser Syrup 21,3 p. c. an Wasser, mithin 78,7 p. c. Rohrzucker und Syrupzucker enthält. 100 Theile trockne Substanz geben nach der eben gemachten Beobachtung 60,75 p. c. Rohrzucker und 39,25 p. c. Syrupzucker.

Es enthalten 78,7 Th. also 47,81 Rohrzucker
und 30,89 Syrupzucker,
dazu die 21,30 Wasser,

giebt 100,00 des untersuchten Syrups.

2. ***Ordinairer brauner Manilla-Rohzucker.*** Bei Untersuchung eines jeden Rohzuckers ist es erstes Erforderniss, eine möglichst richtige Durchschnittsprobe zu erhalten. Diese wird zur Ermittelung ihres Gehaltes an Wasser und unlöslichen Stoffen erst so behandelt, wie V. beim Syrup zur Bestimmung seines Wassergehaltes gezeigt hat, nur dass hier zum Gebrauch der Tab. *B* 3 Theile Wasser auf 1 Theil Zucker genommen werden, also nur etwa 80 Gr. des letztern in den Cylinder zu füllen sind.

Das genaue Nettogewicht sei 78,380 Gr.,
so muss an Wasser zugesetzt werden 235,140 —

Digitized by Google

Diese Lösung zeige nun 1,098 bei 21° C., so weist die Tab. *B* bei dieser Temperatur und Dichtigkeit

94 p. c. Zuckergehalt nach.

Es sind also 6 — an Wasser und Unreinigkeiten darin.

In den meisten Fällen klärt sich die Auflösung nicht ganz durch Stehenlassen. Feine Theilchen von gleichem specifischem Gewicht mit der Flüssigkeit bleiben darin schweben. Diess kann ihr Volumen, nicht ihre Dichtigkeit vermehren. Man erhält ein genügend richtiges Resultat, wenn die Lösung 24 Stunden ruhig steht, bevor das Aräometer angewandt wird.

Der Gehalt an Rohrzucker wird wie oben beim Syrup ausgemittelt. Vor dem Entfärben muss aber die Auflösung völlig klar gemacht werden, was, wenn es nicht durch blosses Filtriren geschehen kann, durch Aufkochen mit etwas frischem Blute oder geschlagenem Eiweiss bewerkstelligt werden muss, denn absolute Klarheit ist zur Beobachtung unumgänglich nöthig, weil noch so gering opalisirende Flüssigkeiten in einer Schicht von 234 Mm. das weisse Licht roth erscheinen lassen, also die richtige Bestimmung des Farbentones durchaus hindern.

Die Temperatur, wobei die Normaldichtigkeit genommen werden soll, sei 13°, so muss nach Tab. *A* erstere 1,1066 sein.

Diese Flüssigkeit, der Polarisation wie oben unterworfen,
zeigt 89 p. c. Rohrzucker
also 11 — Syrupzucker } trockne Substanz,
mithin enthalten die obigen 94 p. c. Rohzucker:

83,66 p. c. Rohrzucker,
10,34 p. c. Syrupzucker,

94,00 p. c. Rohzucker ohne Wasser und Unreinigkeiten (6 p. c.).

Es fragt sich nun, wie viel Syrup und Zucker, wie solche in den Handel kommen, wird dieser Manilla-Zucker liefern?

Werden die Resultate des oben untersuchten Basternsyrups zu Grunde gelegt, so ergiebt sich Folgendes:

Der Basternsyrup bestand aus 39,25 p. c. Syrupzucker
und 60,75 p. c. Rohrzucker.

Der Manilla-Zucker enthält 10,34 p. c. Syrupzucker. Es werden also diese 10,34 p. c. 16 Theile Rohrzucker bedürfen, um den Syrup des Handels darzustellen, denn:

$$39{,}25 : 60{,}75 = 10{,}34 : 16{,}0.$$

Das richtige Verhältniss von Syrup und Zucker wird daher erhalten, wenn diese 16 p. c. von 83,66 p. c. abgezogen und den 10,34 p. c. zugelegt werden. Mithin stellt sich das Verhältniss folgendermaassen:

67,66 Zucker
26,34 Syrup } trockne Substanz

94,00.

Digitized by Google

Werden nun noch die 21,3 p. c. Wasser des verkäuflichen Syrup in Rechnung gebracht, und also die Gleichung

$$78{,}7 : 21{,}3 = 26{,}34 : 7{,}13$$

angewandt, so erhält man 26,34 + 7,13 = 33,47 an Syrup, daher sich das Endresultat folgendermaassen stellt:

67,66	p. c.	verkäuflicher Zucker,
33,47	p. c.	— Syrup,
101,13	p. c.	

Es hiesse ein ganz fremdes Princip in diese Untersuchungen hineinbringen, wenn die verschiedenen Abzüge, welche bei der Fabrikation nothwendig noch Statt finden werden, hier noch Berücksichtigung finden sollten. Jede Fabrik wird da anders zu rechnen haben und es dürfte ihr genügen, wenn die Hauptfrage bis auf $^1/_2 - ^3/_4$ p. C. genau durch das hier beschriebene Verfahren gelöst werden kann.

Tabelle B.

Procente an Rohrzucker.

Specifisches Gewicht.

Grade n. C.	8	9	10	11	12	13	14	15
1,088	82,0	82,2	82,4	82,6	82,8	83,0	83,2	83,4
89	83,0	83,2	83,4	83,6	83,8	84,0	84,2	84,4
90	84,0	84,2	84,4	84,6	84,8	85,0	85,2	85,4
91	85,0	85,2	85,4	85,6	85,8	86,0	86,1	86,3
92	86,0	86,1	86,3	86,5	86,7	86,9	87,1	87,3
93	86,9	87,1	87,3	87,5	87,7	87,9	88,0	88,2
94	87,9	88,0	88,2	88,4	88,6	88,8	89,0	89,2
95	88,8	89,0	89,2	89,4	89,6	89,8	89,9	90,1
96	89,8	90,0	90,1	90,3	90,5	90,7	90,8	91,0
97	90,7	90,8	91,0	91,2	91,4	91,6	91,7	91,9
98	91,6	91,7	91,9	92,1	92,3	92,5	92,6	92,8
99	92,5	92,6	92,8	93,0	93,1	93,3	93,4	93,6
100	93,3	93,4	93,6	93,8	94,0	94,2	94,3	94,5
101	94,2	94,3	94,5	94,7	94,9	95,1	95,2	95,4
102	95,1	95,2	95,4	95,6	95,8	96,0	96,1	96,3
103	96,0	96,1	96,3	96,5	96,7	96,9	97,0	97,2
104	96,9	97,0	97,2	97,4	97,6	97,8	98,0	98,1
105	97,8	98,0	98,1	98,3	98,5	98,7	98,8	99,0
106	98,7	98,8	99,0	99,2	99,4	99,6	99,7	99,9
107	99,6	99,7	99,9					

Digitized by Google

	16	17	18	19	20	21	22	23
1,088	83,6	83,8	84,0	84,2	84,5	84,7	85,0	85,2
89	84,6	84,8	85,0	85,2	85,5	85,7	86,0	86,2
90	85,6	85,8	86,0	86,2	86,4	86,7	86,9	87,1
91	86,5	86,7	86,9	87,2	87,3	87,6	87,9	88,1
92	87,5	87,7	87,9	88,1	88,3	88,5	88,8	89,0
93	88,4	88,6	88,8	89,0	89,2	89,5	89,8	90,0
94	89,4	89,6	89,8	90,0	90,2	90,4	90,7	90,9
95	90,3	90,5	90,7	90,9	91,1	91,3	91,6	91,8
96	91,2	91,4	91,6	91,8	92,0	92,2	92,5	92,7
97	92,1	92,3	92,5	92,7	92,9	93,1	93,3	93,5
98	92,9	93,1	93,3	93,5	93,7	94,0	94,2	94,4
99	93,8	94,0	94,2	94,4	94,6	94,8	95,1	95,3
100	94,7	94,9	95,1	95,3	95,5	95,7	96,0	96,2
101	95,6	95,8	96,0	96,2	96,4	96,6	96,9	97,1
102	96,5	96,7	96,9	97,1	97,3	97,5	97,8	98,0
103	97,4	97,6	97,8	98,0	98,2	98,4	98,7	99,0
104	98,3	98,5	98,7	98,9	99,1	99,3	99,6	99,8
105	99,2	99,4	99,6	99,8				

	24	25	26	27	28
1,088	85,5	85,7	86,0	86,3	86,6
89	86,4	86,6	86,9	87,2	87,5
90	87,4	87,6	87,9	88,2	88,5
91	88,4	88,6	88,8	89,1	89,4
92	89,2	89,5	89,8	90,1	90,4
93	90,2	90,4	90,7	91,0	91,3
94	91,1	91,3	91,6	91,9	92,2
95	92,0	92,2	92,5	92,8	93,1
96	92,9	93,1	93,3	93,6	93,9
97	93,7	93,9	94,2	94,5	94,8
98	94,6	94,8	95,1	95,4	95,7
99	95,5	95,7	96,0	96,3	96,6
100	96,4	96,6	96,9	97,2	97,5
101	97,3	97,5	97,8	98,1	98,4
102	98,2	98,4	98,7	99,0	99,3
103	99,2	99,4	99,6	99,9	

Digitized by Google

Tabelle C.

3 Theile Syrup in 7 Theilen Wasser.

Procente an Wasser.

Specifisches Gewicht.

Grade n. C.	1,080	81	82	83	84	85	86	87
28	34,4	33,6	32,7	31,9	31,3	30,4	29,6	28,7
27	34,7	33,9	33,0	32,2	31,5	30,7	29,9	29,0
26	34,9	34,1	33,3	32,5	31,7	30,9	30,1	29,2
25	35,2	34,3	33,5	32,7	31,9	31,1	30,3	29,5
24	35,4	34,5	33,7	32,9	32,1	31,3	30,5	29,7
23	35,6	34,7	33,9	33,1	32,3	31,5	30,7	29,9
22	35,8	34,9	34,1	33,3	32,5	31,7	30,9	30,1
21	36,1	35,2	34,3	33,5	32,7	31,9	31,1	30,3
20	36,3	35,4	34,5	33,7	32,9	32,1	31,3	30,5
19	36,5	35,6	34,7	33,9	33,1	32,3	31,5	30,7
18	36,7	35,8	34,9	34,1	33,3	32,5	31,7	30,9
17	36,9	36,0	35,1	34,3	33,5	32,7	31,9	31,0
16	37,1	36,2	35,3	34,4	33,6	32,8	32,0	31,2
15	37,3	36,4	35,5	34,6	33,8	33,0	32,2	31,4
14	37,5	36,6	35,7	34,7	33,9	33,1	32,3	31,5
13	37,6	36,7	35,8	34,9	34,1	33,3	32,5	31,7
12	37,8	36,9	36,0	35,1	34,2	33,4	32,6	31,8
11	38,0	37,1	36,2	35,3	34,4	33,6	32,8	32,0
10	38,1	37,2	36,3	35,4	34,5	33,7	32,9	32,1
9	38,3	37,4	36,5	35,6	34,7	33,9	33,1	32,3
8	38,5	37,6	36,7	35,8	34,9	34,1	33,3	32,5

	1,088	89	90	91	92	93	94	95
28	27,9	27,1	26,3	25,5	24,8	24,1	3,	22,5
27	28,2	27,4	26,6	25,8	25,1	24,4	23,6	22,8
26	28,4	27,6	26,8	26,0	25,3	24,6	23,8	23,0
25	28,6	27,8	27,0	26,2	25,5	24,8	24,0	23,2
24	28,8	28,0	27,2	26,4	25,7	25,0	24,2	23,4
23	29,0	28,2	27,4	26,6	25,9	25,2	24,4	23,6
22	29,2	28,4	27,6	26,8	26,0	25,3	24,6	23,8
21	29,5	28,6	27,8	27,0	26,2	25,4	24,7	24,0
20	29,7	28,8	28,0	27,2	26,4	25,6	24,9	24,2
19	29,9	29,0	28,2	27,4	26,6	25,8	25,1	24,4
18	30,1	29,2	28,4	27,6	26,8	26,0	25,3	24,6
17	30,2	29,4	28,6	27,8	27,0	26,2	25,5	24,8
16	30,4	29,5	28,7	28,0	27,1	26,3	25,6	25,0
15	30,5	29,7	28,9	28,1	27,3	26,5	25,8	25,1

Digitized by Google

14	30,7	29,9	29,0	28,3	27,4	26,6	25,9	25,2
13	30,9	30,1	29,2	28,4	27,6	26,8	26,0	25,3
12	31,0	30,2	29,4	28,6	27,8	27,0	26,2	25,5
11	31,2	30,4	29,6	28,8	28,0	27,2	26,4	25,7
10	31,3	30,5	29,7	29,0	28,2	27,4	26,6	25,8
9	31,5	30,7	29,9	29,1	28,3	27,5	26,7	25,9
8	31,7	30,9	30,1	29,2	28,4	27,6	26,8	26,0

	10,96	97	98	99	100	101	102	103
28	21,7	21,0	20,2	19,5	18,8	18,1	17,3	16,6
27	22,0	21,2	20,5	19,8	19,1	18,4	17,6	16,9
26	22,3	21,5	20,7	20,0	19,3	18,6	17,8	17,1
25	22,4	21,7	20,9	20,1	19,4	18,7	18,0	17,2
24	22,6	21,9	21,1	20,3	19,6	18,9	18,2	17,4
23	22,8	22,1	21,3	20,5	19,8	19,1	18,4	17,6
22	23,0	22,3	21,5	20,7	20,0	19,3	18,6	17,8
21	23,2	22,4	21,7	20,9	20,1	19,4	18,7	18,0
20	23,4	22,6	21,9	21,1	20,3	19,6	18,9	18,2
19	23,6	22,8	22,1	21,3	20,5	19,8	19,1	18,4
18	23,8	23,0	22,3	21,5	20,7	20,0	19,3	18,6
17	24,0	23,2	22,5	21,7	20,9	20,2	19,5	18,8
16	24,1	23,3	22,6	21,8	21,0	20,4	19,7	19,0
15	24,3	23,5	22,8	22,0	21,2	20,5	19,8	19,1
14	24,4	23,7	22,9	22,2	21,4	20,6	19,9	19,2
13	24,6	23,8	23,0	22,3	21,5	20,7	20,0	19,3
12	24,8	24,0	23,2	22,5	21,7	20,9	20,2	19,5
11	25,0	24,2	23,4	22,7	21,9	21,1	20,3	19,6
10	25,1	24,3	23,6	22,8	22,0	21,3	20,5	19,8
9	25,2	24,5	23,7	22,9	22,2	21,4	20,6	19,9
8	25,3	24,6	23,8	23,0	22,3	21,5	20,7	20,0

	1,104	105	106	107	108	109	110
28	15,8	15,1	14,4	13,7	13,0	12,3	11,6
27	16,1	15,4	14,7	14,0	13,3	12,6	11,9
26	16,3	15,6	14,9	14,2	13,5	12,8	12,1
25	16,5	15,7	15,0	14,3	13,6	12,9	12,2
24	16,7	15,9	15,2	14,5	13,8	13,1	12,4
23	16,9	16,1	15,4	14,7	14,0	13,3	12,6
22	17,1	16,3	15,6	14,9	14,2	13,5	12,8
21	17,2	16,5	15,7	15,0	14,3	13,6	12,9
20	17,4	16,7	15,9	15,2	14,5	13,8	13,1
19	17,6	16,9	16,1	15,4	14,7	14,0	13,3
18	17,8	17,1	16,3	15,6	14,9	14,2	13,5
17	18,0	17,3	16,5	15,8	15,0	14,3	13,6
16	18,2	17,4	16,7	16,0	15,2	14,4	13,7
15	18,4	17,6	16,9	16,1	15,4	14,6	13,9
14	18,5	17,7	17,0	16,2	15,5	14,8	14,1

Digitized by Google

13	18,6	17,8	17,1	16,3	15,6	14,9	14,2
12	18,8	18,0	17,3	16,5	15,8	15,0	14,3
11	18,9	18,2	17,5	16,7	16,0	15,2	14,5
10	19,0	18,3	17,6	16,9	16,2	15,4	14,7
9	19,2	18,5	17,7	17,0	16,4	15,6	14,8
8	19,3	18,6	17,8	17,1	16,5	15,8	15,0

(Journ. f. prakt. Chem. XXVIII. p. 101—116.*)*

Ueber die analytische Anwendung schwefligsaurer Salze, von Berthier.

Die schwefelige Säure und ihre Salze haben schon seit längerer Zeit analytische Anwendung gefunden; Berthier selbst hat sie zu Darstellung von Titanoxyd und Zirkonerde in eisenfreiem Zustande, zu Trennung des Chroms von Eisen, Thonerde und Beryllerde empfohlen und ihre Wirkung auf die Schwefelmetalle auseinandergesetzt; neuerdings wieder hat Woehler auf die Anwendung derselben zu Bestimmung von Jod und Kupfer, und zu Erkennung der phosphorigen Säure (Centralbl. 1842. S. 222), Wackenroder auf ihre Anwendung als Reagens auf andere Säuren aufmerksam gemacht (ibid. S. 738).

Berthier erwähnt zuvörderst, dass schwefligsaurer Baryt und Strontian in Wasser fast gar nicht, in schwefliger Säure sehr wenig löslich sind, dass kohlensaurer Kalk leicht von schwefliger Säure gelöst wird, obgleich das schwefligsaure Kalksalz in reinem Wasser fast unlöslich ist und aus seiner Lösung in schwefliger Säure beim Kochen in körnigen Krystallen abgeschieden wird. Gebrannte Magnesia löst sich ebenfalls leicht in schwefliger Säure; die Lösung trübt sich nicht beim Kochen und liefert beim Verdampfen farblose Prismen. Yttererde wird, als Hydrat und als Carbonat, leicht von schwefliger Säure gelöst; die Lösungen ihrer Salze werden durch schwefligsaure Alkalien in der Kälte nicht getrübt, beim Kochen aber fällt der ganze Yttererdegehalt als ein in Wasser unlösliches, in schwefliger Säure lösliches basisches Salz heraus. Beryllerde verhält sich ganz wie Magnesia. Alaunerde löst sich nur als feuchtes Hydrat in schwefliger Säure auf, beim Kochen fällt sie als reines, gallertartiges, leicht auszuwaschendes Hydrat wieder nieder, welches beim Trocknen zu einem weissen Pulver wird. Schwefligsaure Alkalien mit Säureüberschuss fällen die Alaunerdesalze in der Kälte nicht, vollständig aber in der Siedehitze. Durch Ammoniakzusatz wird der grösste Theil der aus einer schwefligsauren Lösung abgeschiedenen Alaunerde wieder aufgelöst, fällt aber beim Kochen wieder nieder. Phosphorsaure Alaunerde wird aus ihren Lösungen durch Kochen mit schwefligsaurem Ammoniak vollständig niedergeschlagen, dagegen fällt aus arsensaurer Alaunerde unter gleichen Umständen nur das Alaunerdehydrat nieder und alles andere bleibt als arsenige Säure in Auflösung.

Digitized by Google

Zirkonerde und Titansäure werden selbst als feuchte Hydrate nur sehr wenig von schwefliger Säure aufgenommen und in der Siedhitze fällt auch das Wenige aufgelöst wieder nieder. Zirkon- und Titanlösungen werden in der Kälte durch schwefligsaures Ammoniak nicht getrübt, kocht man aber bis zu vollständigem Verschwinden des Geruchs nach schwefliger Säure, so fallen beide in leicht filtrirbarem, und nach gehörigem Auswaschen mit heissem Wasser von schwefliger Säure vollkommen freiem Zustande vollständig nieder. Kohlensaures Uranoxyd-Ammoniak löst sich in der Kälte leicht in schwefliger Säure und beim Kochen fällt alles Uran als gelbes und körniges basisch schwefligsaures Salz heraus. Die Lösungen der gelben Uransalze werden durch schwefligsaures Ammoniak in der Siedhitze (nicht in der Kälte) ebenfalls gefällt. Wolframsaures Ammoniak wird durch Ueberschuss von schwefliger Säure nicht verändert und durch Uebersättigung der Flüss. mit Schwefelsäure fällt die Wolframsäure ganz unverändert nieder, selbst in der Hitze. Dagegen wird molybdänsaures Ammoniak durch schweflige Säure schnell blau, ohne Bildung eines Niederschlages, und die blaue Lösung kann in verschlossenen Gefässen concentrirt werden, ohne sich zu trüben oder zu entfärben. — Chromoxydul löst sich als Hydrat und Carbonat mit grüner Farbe in schwefliger Säure auf, wenn man es in viel Wasser anrührt und dieses mit schwefliger Säure übersättigt. Die Lösung lässt im Kochen alles Chrom als grünes, körniges, basisch schwefligsaures Salz fallen. Ammoniak und kohlensaure Alkalien trüben die Lösung nicht, färben sie aber dem essigsauren Chromoxyd ähnlich. Schwefligsaure Alkalien fällen selbst in der Siedhitze Chromoxydsalze nicht. — Lässt man durch eine Lösung von neutralem chromsauren Kali schwefligsaures Gas streichen, so entsteht ein brauner Niederschlag von Chromoxyd, der bald grün wird und sich allmählig wieder auflöst; zuletzt erhält man eine Lösung, in welcher Schwefelsäure, Unterschwefelsäure und schweflige Säure vorhanden sind; kocht man dieselbe, so entwickelt sich schweflige Säure und alles Chrom fällt als basisch schwefligsaures Chromoxydul nieder. Die Lösung des sauren chromsauren Kalis wird durch schweflige Säure augenblicklich grün gefärbt und ohne Trübung in ein Gemenge von schwefelsaurem und unterschwefelsaurem Chromoxyd verwandelt; auch beim Sieden entsteht keine Trübung.

Kohlensaures Ceroxydul löst sich leicht in schwefliger Säure. Cersalze werden in der Kälte durch schwefligsaure Alkalien nicht getrübt, aber in der Siedhitze, wie die Yttererdesalze, als weisses und körniges basisches Salz vollständig gefällt. Lanthan und Didym, wenn sie wirklich in dem aus Cerit dargestellten kohlensauren Ceroxydul vorhanden sind, verhalten sich also in dieser Beziehung wie das Cer. Kohlensaures Manganoxydul wird von schwefliger Säure aufgelöst; verjagt man aber den Ueberschuss durch Erhitzung, so fällt ein in Wasser kaum, in schwefliger Säure aber lösliches basisches Salz nieder. Gleiches findet statt bei Erhitzung von Manganoxydulsalzen mit schwefligsaurem Kali. Schwefligsaures Ammoniak fällt die

Digitized by Google

Mangansalze selbst in der Hitze nicht. Höhere Manganoxyde werden bekanntlich durch schweflige Säure reducirt, wobei diese selbst zum Theil zu Schwefelsäure und Unterschwefelsäure wird.

Feuchtes Eisenoxydhydrat löst sich schnell in schwefliger Säure auf, die anfangs rothe Lösung entfärbt sich später gänzlich. Eisenoxydsalze werden durch schwefligsaure Alkalien intensiv roth gefärbt, beim Erhitzen verschwindet die Farbe sogleich und selbst in der Kälte nach einiger Zeit. Es bilden sich Schwefelsäure und Eisenoxydul. Vermeidet man Luftzutritt, so trüben sich die Lösungen selbst durch Sieden nicht; lässt man sie aber nach Austreibung des Säureüberschusses an der Luft stehen, so werden sie wieder röthlich und ein braunrothes basisches Oxydsalz fällt nieder. Die Lösung des schwefligsauren Eisens wird durch Ammoniak nur zum Theil, bei hinreichendem Säureüberschuss wahrscheinlich gar nicht gefällt, aber nach dem Ammoniakzusatz wird durch Schwefelwasserstoffsalze das Eisen vollständig niedergeschlagen; vor dem Ammoniakzusatz entsteht durch Zusatz eines Schwefelwasserstoffsalzes nur ein lösliches unterschwefligsaures Salz. — Feuchtes phosphorsaures Eisenoxyd löst sich mit Hülfe der Wärme langsam in schwefliger Säure und schwefligsaurem Ammoniak auf. Eine Lösung von phosphorsaurem Eisenoxyd wird durch schwefligsaures Ammoniak anfangs gefällt, aber im Kochen löst sich der Niederschlag wieder auf; hatte man das Eisenoxydsalz vorher durch schwefligsaures Gas zu Oxydulsalz reducirt, so bewirkt dann schwefligsaures Ammoniak in keinem Falle eine Trübung. Arseniksaures Eisenoxyd verhält sich eben so, nur ist es leichter löslich, weil es sogleich in arsenigsaures Eisenoxydul verwandelt wird.

Kobalt- und Nickelsalze werden selbst durch längeres Kochen mit schwefligsaurem Ammoniak nicht getrübt, mit schwefligsaurem Kali erleiden sie aber eine unvollständige Fällung in Form eines basischen Salzes, welches beim Auswaschen noch basischer wird.

Geglühtes Kupferoxyd wird schon in der Kälte schwach von schwefliger Säure angegriffen, schnell in der Wärme; es entsteht eine blaue Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd und eine cochenillrothe, unlösliche, schuppige, 80 p. c. des angewendeten Kupferoxyds betragende Substanz. Kohlensaures Kupferoxyd wird unter Aufbrausen und Bildung von schwefligsaurem Kupferoxyd von schwefliger Säure aufgelöst, aber das Salz zersetzt sich allmälig, besonders im Sonnenlichte und in der Wärme, die Lösung wird blau und setzt einen rothen schuppigen Niederschlag ab. — Die Lösungen der Kupferoxydsalze werden durch schweflige Säure weder in der Kälte noch in der Hitze verändert, von schwefligsauren Alkalien aber ohne Fällung grün gefärbt. Die grünen Lösungen werden in der Hitze schnell, allmälig auch bei gewöhnlicher Temperatur, zersetzt; es bildet sich ein krystallinischer, glänzend cochenillrother Niederschlag, und wenn das schwefligs. Alkali im Ueberschusse war, bleibt fast kein Kupfer in der Auflösung. — Der rothe Niederschlag ist bekanntlich wasserhaltiges schwefligsaures Kupferoxydul. In der Hitze giebt er W., schweflige Säure und einen Rückstand von dunkelrothem Kupferoxydul. An feuch-

Digitized by Google

ter Luft geht er allmälig in ein Gemenge von neutralem und basisch schwefelsaurem Kupferoxyd über. Er ist fast unlöslich in Wasser, löslich in schwefliger Säure, Salzsäure und Ammoniak; von Schwefels., selbst verdünnter, wird er sogleich zersetzt unter Abscheidung sehr fein vertheilten glanzlosen, dunkelrothen metallischen Kupfers und Auflösung von schwefelsaurem Kupferoxyd.

Zinnchlorür wird durch schwefligs. Ammoniak als weisses basisches Salz, jedoch nur in der Siedhitze vollständig, gefällt. Der Niederschlag giebt bei längerem Kochen mit Wasser seine ganze S. ab und wird zu blassgelbem wasserfreiem Zinnoxydul. Dass unter gewissen Umständen durch Einwirkung von schwefliger Säure auf Zinnchlorür auch Schwefelzinn gebildet wird, wissen wir durch Girardin.

Brechweinstein wird selbst bei fortgesetztem Kochen durch schwefligsaures Ammoniak nicht getrübt.

Zinkoxyd löst sich in schwefliger Säure auf, im Sieden lässt die Lösung ein basisches Salz fallen, welches sich durch fortgesetztes Kochen zu zersetzen scheint. Zinksalze werden selbst in der Hitze nicht durch schwefligsaures Ammoniak getrübt.

Quecksilberchlorid wird in der Wärme schnell durch schwefligsaures Ammoniak zersetzt; es setzt sich zuerst Calomel in glänzenden Schüppchen ab, welche aber durch fortgesetztes Erhitzen mit schwefligsaurem Ammoniak weiterhin vollständig reducirt werden. Das reducirte Quecksilber vereinigt sich durch Erhitzen mit Salzsäure zu Kügelchen.

Salpetersaures Silber wird durch schweflige Säure und schwefligsaure Alkalien fast vollständig gefällt; der Niederschlag von schwefligsaurem Silberoxyd ist dem Chlorsilber sehr ähnlich, in Wasser ganz, in schwefliger Säure fast unlöslich; er wird durch Essigsäure nicht, wohl aber durch Mineralsäuren zersetzt. In Ammoniak löst er sich auf. Durch Kochen mit W. oder Trocknen bei 100° geht er in metallisches Silber und schwefelsaures Silberoxyd über; durch Kochen mit schwefligs. Alkalien wird er vollständig reducirt. Wenn man eine mit schwefligsaurem Ammoniak versetzte ammoniakalische Lösung von Chlorsilber kocht, so wird alles Silber als mattes weisses Pulver metallisch abgeschieden; auch durch blosse Erhitzung mit schwefligsaurem Ammoniak wird frisch gefälltes Chlorsilber vollständig reducirt. Das gefällte Silber muss mit Ammoniak ausgewaschen werden, wenn es ganz rein sein soll.

Goldsalze werden selbst in der Kälte auf der Stelle durch schweflige Säure und ihre Salze reducirt; die Lösung wird erst bläulich im durchfallenden Lichte und beim Erhitzen fällt das Gold als braunes Pulver nieder.

Platinchlorid wird in der Hitze langsam durch schweflige S., schnell durch schwefligsaure Alkalien entfärbt; dabei bleibt die Lösung klar, wenn kein Ueberschuss von schwefligsaurem Salze vorhanden ist; im entgegengesetzten Falle entsteht ein weisser körniger N. — wahrscheinlich Kalium, (oder Ammonium-) Platinchlorür, — der sich in vielem warmem W. auflöst. In der Kälte wird Platinchlorid

Digitized by Google

durch einen Ueberschuss von schwefligs. Alkali sogleich gefällt, als Kalium- (Ammonium-) Platinchlorid; erhitzt man diesen Niederschlag mit einer Auflösung von schwefligs. Alkali, so löst er sich unter Entfärbung auf und nach dem Erkalten setzt sich dann der erwähnte weisse Niederschlag ab.

Auf die oben erzählten Thatsachen gründen sich nun folgende analytische Methoden, welche der Verf. vorschlägt:

Alaunerde und Beryllerde. Sind beide in schwefelsaurer Lösung vorhanden, so kann man vorläufig durch Zusatz von schwefelsaurem Ammoniak zur concentrirten Lösung den grössten Theil der Alaunerde als Ammoniakalaun abscheiden; dann versetzt man die decantirte und verdünnte Flüssigkeit mit schwefligsaurem Ammoniak im Ueberschusse und kocht bis zu völligem Aufhören der Entwickelung von schwefliger Säure; die Alaunerde fällt dann vollständig nieder und die Beryllerde bleibt in der Lösung, aus der sie durch Ammoniak gefällt werden kann. — Man kann auch beide Erden zusammen durch Ammoniak fällen, den feuchten Niederschlag in schwefliger Säure auflösen und durch Kochen der Lösung die Alaunerde abscheiden. Eben so lassen sich Alaunerde und Magnesia trennen.

Yttererde und Cerium können von Beryllerde ganz so wie Alaunerde getrennt werden. Bei diesen Versuchen fand sich in einer aus Gadolinit abgeschiedenen Yttererde noch ziemlich viel Beryllerde.

Alaunerde oder Yttererde von Eisen kann man dadurch scheiden, dass man die Lösung mit schwefligsaurem Ammoniak versetzt, oder die frisch gefällten Hydrate in schwefliger Säure auflöst, dann zum Kochen erhitzt, bis die Flüssigkeit sich entfärbt hat und alle Alaunerde oder Yttererde niedergefallen ist. Man hat dann nur Eisenoxydul in Auflösung; beim Filtriren und Kochen ist deshalb die Luft möglichst abzuhalten, damit sich der Niederschlag nicht durch neugebildetes Eisenoxyd verunreinige. Wenn das Eisen an Phosphorsäure gebunden ist, so geht diese mit in den Niederschlag, nicht aber Arsensäure.

Ganz auf gleiche Weise kann man Alaunerde und Yttererde von Mangan, Kobalt und Nickel trennen.

Zirkonerde und Titansäure lassen sich von Eisen nicht durch unmittelbare Behandlung mit schwefliger Säure vollständig reinigen; man muss das Eisen entweder vorher in Sulfür verwandeln oder sich des schwefligsauren Ammoniaks bedienen, indem man den Niederschlag in Salzsäure löst, die Lösung möglichst genau durch Ammoniak neutralisirt und dann mit schwefligsaurem Ammoniak kocht, bis keine Trübung mehr erfolgt; das Eisen bleibt allein in Auflösung, ohne Spur von Zirkon oder Titan.

Uran wird von Eisen, Mangan, Kobalt, Nickel u. Zink durch Kochen der Auflösung mit schwefligsaurem Ammoniak getrennt, wobei es allein niederfällt. Uran und Eisen allein könnte man auch scheiden, indem man beide zusammen durch kohlensaures Alkali fällte, den Niederschlag in schwefliger Säure auflöste u. die Lösung kochte.

Digitized by Google

Von Mangan, Kobalt, Nickel und Zink würden nur sehr kleine Mengen auf letztere Art auch abgeschieden werden.

Sind Chrom und Eisen zusammen vorhanden, so fällt man beide durch ätzendes oder kohlensaures Ammoniak, behandelt dann den Niederschlag mit schwefliger Säure in leichtem Ueberschusse, wobei alles Eisen und wenig Chrom in Auflösung geht, der grössere Theil des Chroms aber als basisches Salz zurückbleibt. Die filtrirte Lösung wird dann bis zur Entfärbung gekocht, wobei sie alles aufgelöste Chrom fallen lässt. Aus der Lösung entfernt man dann die schweflige Säure durch Kochen, oder durch eine Mineralsäure, und fällt dann das Eisen durch Alkalien oder auch unmittelbar durch Schwefelwasserstoffammoniak. — Enthält eine Chromlösung gleichzeitig eine hinreichende Menge Alaunerde, so fallen beim Kochen mit schwefligsaurem Ammoniak beide zusammen vollständig nieder. Man kann diess benutzen, um das Chrom von Eisen, Mangan u. s. w. scharf zu trennen, indem man die zu behandelnde Auflösung mit Alaun versetzt und dann mit schwefligsaurem Ammoniak kocht, bis sie keinen grünlichen Stich mehr zeigt. Der Niederschlag enthält nur Chrom und Alaunerde ohne Spur der anderen Metalle; löst man ihn in kalter Aetzkalilauge auf und kocht dann die Lösung, so fällt das Chrom nieder und die Alaunerde bleibt allein gelöst.

Phosphorsäure kann vom Eisen dadurch getrennt werden, dass man das phosphorsaure Eisen in Salzsäure auflöst, die Lösung mit Alaun und schwefligsaurem Ammoniak versetzt, und kocht. Es fällt phosphorsaure Alaunerde nieder und das Eisen nebst etwa vorhandener Arsensäure (als arsenige Säure) bleibt in Auflösung.

Kocht man eine Auflösung, welche Kupfer, Eisen, Mangan, Kobalt, Nickel und Zink enthält, mit schwefligsaurem Ammoniak, so fällt das Kupfer allein als rothes basisches Sulfit nieder. Dieses Mittel würde sehr passend für Analyse des Messings sein. Auch aus phosphorsaurem und arseniksaurem Kupferoxyd wird das Kupfer auf diese Weise vollständig abgeschieden, wenn man die salzsaure Lösung mit schwefligsaurem Ammoniak kocht. Gleichen Effect würde in Bezug auf Blei das Kochen einer salpetersauren Auflösung von phosphors. oder arseniks. Bleioxyd mit schwefligs. Ammoniak haben.

Aus einer salzsauren, durch Ammoniak neutralisirten Lösung von Zinn und Eisen wird beim Kochen mit schwefligs. Ammoniak nur das Zinn gefällt. Wollte man Zinn u. Antimon trennen, so müsste man beide in Salzsäure lösen, Weinsäure zusetzen, mit W. verdünnen und nun mit schwefligs. Ammoniak kochen. Das Zinn wird wieder allein niederfallen.

Gold kann von Kupfer und von Platin leicht durch Kochen der Lösung mit schwefliger Säure getrennt werden, wobei das Gold allein reducirt wird. *(Annal. de Chim. et de Phys. trois. Sér. T. VII.* 1843. *Janv. p.* 74—87.*)*

Digitized by Google

Kleinere Mittheilungen.

Analyse des Ludwigsbrunnens zu Homburg vor der Höhe, von Will und Fresenius. Das W. hat 10½° C., ist klar, sehr perlend, von salzigem, prickelndem, hinterher bitterlichem Geschmacke und einem spec. Gew. = 1,011993. In 16 Unzen enthält es: 41,36 cub." oder 18,43 Gr. Kohlensäure, 84,46 Gr. Chlornatrium, 2,20 Chlorkalium, 6,00 Chlormagnesium, 9,51 Chlorcalcium, 0,223 schwefels. Kalk, 9,797 kohlens. Kalk, 0,046 kohlensaure Magnesia, 0,39 kohlens. Eisenoxydul, 0,125 Kieselerde. In Summa 112,753 Gran. (*Ann. der Chem. u. Ph. XLV. p.* 341—349.)

Analyse des Natronsalpeters aus Peru, von Hofstetter. In 100 : 94,291 salpeters. Natron, 1,99 Chlornatrium, 1,993 Wasser, 0,239 schwefelsaures Kali, 0,426 salpeters. Kali, 0,858 salpeters. Magnesia, 0,203 in W. unlöslicher Rückstand. (*Ann. der Ch. u. Ph. XLV. p.* 340.)

Analyse des Bitterwassers von Birmenstorf im Canton Aargau. Bolley fand in 1000 Th. dieses Wassers (ausser 3—4 Volumenprocent freier Kohlens.) 31,198 feste Theile, nämlich: 22,0135 schwefelsaure Magnesia, 7,0356 schwefels. Natron, 1,2692 schwefelsauren Kalk, 0,1042 schwefels. Kali, 0,4604 Chlormagnesium, 0,101 quells. Magnesia, 0,0324 kohlens. Magnesia, 0,1133 kohlens. Kalk, 0,0107 Eisenoxyd, 0,0277 Alaunerde, 0,0302 Kieselerde. (*Ann. der Ch. u. Ph. XLV. p.* 318—325.)

Anzeiger.

Die Gebühren für die Zeile oder deren Raum sind 2 Ngr. — Alle angezeigten Bücher sind durch ***Leopold Voss*** in ***Leipzig*** zu beziehen.

Glashafen mit Deckelkorke,

die sich vorzüglich zum Dispensiren und Aufbewahren von stark riechenden, oder Feuchtigkeit anziehenden Pulvern, Pillen, u. s. w. eignen, haben in der neuern Zeit eine zweckmässigere und gefälligere Form erlangt, und empfehlen wir solche zu nachstehenden ermässigten Preisen:

	bis incl.	℥ß	3vj	℥j	℥jß	℥jj	℥jjj	u. s. w.
pro Dutzend	18 Sgr.	20 Sgr.	20 Sgr.	22½ Sgr.	25 Sgr.	30 Sgr.		

ebenso:

Fayence-Krucken (konische Form)

von fester Beschaffenheit und vorzüglicher Weisse

No.	00.	0.	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.
pro Dutzend	2½	3,	4,	5,	6,	7,	8,	9,	10,	12,	15,	20 Sgr.

J. F. Luhme & Comp.

Magazin chemischer, physikalischer und pharmaceutischer Apparate etc.

Berlin, Kur-Strasse No. 51.

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Hirschfeld.**

Digitized by Google

Pharmaceutisches Central Blatt.

3. Juni 1843. № 25.

Redaction: Dr. A. Weinlig.

INHALT. Ueber die Hydrate der Wasserstoffsäuren, von Bineau. — Beiträge zur Kenntniss des Theins und der Substanzen, welche dasselbe enthalten, von Stenhouse. — Ueber die Säuren des Chlors, von Millon. — Form der Niederschläge, nach Harting und Marchand.

KL. MITTH. Spec. Gew. des Kohlensäuregases, Kohlenoxydgases und Sauerstoffgases, nach v. Wrede.

Ueber die Hydrate der Wasserstoffsäuren, von Bineau.

Chlorwasserstoffsäure durch Hitze concentrirt enthält stets noch 16 Aeq. Wasser, dagegen kann sie durch Verdampfung bei gewöhnlicher Temperatur bis auf 12 Aeq. gebracht werden; Brom- und Jod-Wasserstoffsäure, durch Hitze concentrirt, halten noch 10 u. 12 Aeq. Wasser zurück, bei gewöhnlicher Temperatur lassen sie sich bis auf 9 Aeq. concentriren und eben so viel Aeq. hält jodhaltige Jodwasserstoffsäure selbst nach fortgesetztem Kochen zurück. Fluorwasserstoffsäure lässt sich durch Kochen nicht über 4 Aeq. Wasser concentriren. Die Wasserstoffsäuren enthalten also überhaupt Wassermengen, welche sich mit der Ansicht, die Säurehydrate als salzartige Verbindungen zu betrachten, nicht wohl vertragen wollen. Auffallend ist ferner, dass die Bromwasserstoffsäure, sonst stets das Mittelglied zwischen Chlor- und Jodwasserstoff bildend, in Bezug auf das Wasser davon abweicht. — Der Verf. fand ferner, dass Brom und Jod in den entsprechenden Wasserstoffsäuren innerhalb gewisser Grenzen in festen Proportionen aufgelöst werden. Bromwasserstoffsäure löst dreimal so viel Brom auf, als sie selbst enthält; Jodwasserstoffsäure aber nur eine der in ihr schon enthaltenen gleiche Menge Jod. Die Bromwasserstoffsäure giebt beim Kochen sowohl, als selbst beim Stehen an der Luft den Bromüberschuss leicht wieder ab, während die mit Jod gesättigte Jodwasserstoffsäure sich durch Kochen so weit concentriren lässt, bis endlich in der Flüssigkeit 4 Aeq. Jod auf 1 Aeq. Jodwasserstoff vorhanden sind. — Die Eigenthümlichkeit der Wasserstoffsäuren, in der

Digitized by Google

Kälte sich weiter concentriren zu lassen, als beim Kochen, erklärt sich zwar aus der Tension ihrer Dämpfe, ist aber doch bemerkenswerth, weil sich kein Seitenstück dazu findet. Die Zersetzung, welche Salzsäure und Bromwasserstoffsäure im Kochen erfahren, macht es nicht unwahrscheinlich, dass bei ihrer Destillation ein fortwährendes Zerfallen in W. und Säure und Wiederzusammensetzen bei der Condensation Statt finde, so dass also die Dämpfe dieser Säuren nur als Gemenge von Wasserdampf und Säuredampf anzusehen sind. Die Dichtigkeiten dieser Dämpfe sprechen ganz dafür, denn sie würden, unter Voraussetzung unzersetzter chemischer Verbindung, zu den ganz irrationellen Volumen-Verhältnissen Cl $^1/_{18}$ H $^1/_{18}$ + H $^8/_9$ O $^4/_9$ und Br $^1/_{12}$ H $^4/_{12}$ + H $^5/_6$ O $^5/_{12}$ führen. — Die auf die einzelnen Säuren bezüglichen wesentlichen Details sind folgende:

Chlorwasserstoffsäure. Bereits seit DALTON wissen wir, dass durch längeres Kochen jede Salzsäure endlich auf einen constanten Concentrationsgrad gebracht wird, dessen spec. Gew. bei + 15° = 1,101 ist und welcher bei 107°,5 bis 112° kocht, je nach der Form und Substanz der angewendeten Gefässe. Der Verf. hat den Chlorgehalt dieser Säure wiederholt bestimmt und gefunden, dass sie 20,1—20,4 p. c. reelles Chlorwasserstoffgas enthält; die Formel $Cl_2 H_2$ + 16aq fordert 20,17. Beim Kochen verwandelt sich die Salzsäure — indem sie dabei das Glas der Gefässe leicht angreift — in einen Dampf, dessen Vol. = der Summe der Volumina ist, welche wasserfreie Salzsäure und Wasserdampf für sich eingenommen haben würden. Sieben mit Glasgefässen nach DUMAS' Methode angestellte Versuche ergaben die Dichtigkeit des Salzsäuredampfes zu 0,75; 0,736; 0,702; 0,748; 0,723; 0,727; 0,717. Dagegen gaben die nach der Methode von GAY-LUSSAC, welche den Säureüberschuss und die längere Berührung der Dämpfe mit dem Glase zu vermeiden gestattet, angestellten Versuche 0,688; 0,690; 0,686. Die Rechnung würde für ein Gemenge von 1 Vol. Salzsäuredampf und 16 Vol. Wasserdampf ohne Condensation 0,695 verlangen. — An feuchter Luft raucht dieses Salzsäurehydrat beständig. Bei mittlerem Feuchtigkeitsgrade kann man die Säure lange in offenen Gefässen stehen lassen, ohne dass sich ihre Concentration wesentlich ändert; in sehr feuchter Luft verdünnt sie sich merklich, in sehr trockner dagegen concentrirt sie sich von selbst. — Bei der grossen Leichtigkeit, mit der man sich das Salzsäurehydrat mit 16 Aeq. Wasser stets verschaffen kann, wenn man käufliche Salzsäure bis auf 13—14° B. verdünnt und dann bei gelindem Feuer umdestillirt, wobei die ersten Antheile des Destillats beseitigt werden und die Destillation nicht bis zur Trockne fortgesetzt wird (wodurch ein Chlorbaryumzusatz ganz umgangen werden kann), eignet sich dieses Hydrat vorzüglich zu alkalimetrischen Versuchen.

Lässt man das vorige Hydrat der Salzsäure unter Glasglocken neben Aetzkalk bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so bemerkt man schon eine Verstärkung der Säure auf 23—25 p. c. reellen Säuregehalt; mit Anwendung von Aetzkali kommt man noch etwas weiter, auch mit gleichzeitiger Anwendung von Schwefels. und Aetzkalk. Das

Digitized by Google

Maximum der Concentration wird aber erreicht, wenn man durch die Säure bei 20° B. einen durch Chlorcalcium getrockneten Strom von Luft oder Kohlensäuregas leitet; nach 10 Tagen zeigte die Säure noch 18° B., nach 4 Monaten nur 16°,5, nach 6 Monaten 16°,4—16°3 und nun fand keine weitere Abnahme Statt. Mehrere Analysen zeigten, dass die so erhaltene Säure 25,4 p. c. reelles Chlorwasserstoffgas enthielt; die Rechnung nach $Cl_2 H_2 + 12aq$ fordert 25,2. Das spec. Gew. dieses Hydrats ist = 1,128 bei + 14° C. u. bei 0,76 Bar. kocht es bei 106°.

Bromwasserstoffsäure. Eine gesättigte Lösung des Gases in Wasser verdünnt sich etwas durch Destillation, während verdünnte Lösungen sich durch Erhitzung concentriren lassen. Durch längeres Kochen kommt man ebenfalls auf ein festes Hydrat von einem spec. Gew. = 1,486 bei 20°, welches an der Luft schwach raucht, bei 126° kocht. Die Analysen ergaben darin durch Sättigung mit Kalkwasser 47,1—47,4, durch Sättigung mit Kali 46,1—46,8, durch Fällung des Broms mit Silbersolution 46,9 p. c. reelle Säure; die Formel $Br_2 H_2 + 10aq$ fordert 46,83. Das spec. Gew. des Dampfes fand man nach Gay-Lussac's Methode = 0,973—0,976; die Rechnung fordert unter gleichen Voraussetzungen, wie bei der Salzsäure 0,975.

Durch Verdunstung in trockner Luft oder im Vacuo neben Aetzkali concentrirt sich auch diese Säure, und man erhält Producte mit 48,7—50,1 p. c. reeller Säure; die Formel $Br_2 H_2 + 9aq$ fordert 49,46.

Concentrirte wässrige Bromwasserstoffsäure löst so viel Brom auf, dass die Farbe der Lösung mit der des reinen Broms übereinkommt. Wird die so gesättigte Lösung mit Wasser versetzt, so wird viel Brom abgeschieden und man erhält eine wässrige Lösung, von 3 Aeq. Brom auf 1 Aeq. Bromwasserstoff. Da diese Lösung an der Luft allmälig das aufgelöste Brom ganz entweichen lässt, so ergab sich aus zwei mit dem Arsen-Chlorometer angestellten Versuchen (vor u. nach dem Entweichen), dass die Flüssigkeit 7,5 p. c. Bromwasserstoff und 22,9 p. c. Brom enthält. Concentrirtere bromhaltige Bromwasserstoffsäure enthält bis 75 p. c. Brom. — Auch Jod löst sich in Bromwasserstoffsäure besser, als in Wasser; doch nicht über 3—4 p. c.

Jodwasserstoffsäure. Auch wässrige Jodwasserstoffsäure kommt stets durch längeres Kochen auf einen bestimmten Concentrationsgrad. Diese Säure hat ein spec. Gew. = 1,7 bei 15°, kocht bei 128° und enthält 56,2—57,2 p. c. reelle Jodwasserstoffsäure (Rechnung nach $J_2 H_2 + 11aq$ 56,26); das spec. Gew. des Dampfes ist = 1,20 (Rechnung 1,203). Verdunstung in der Kälte scheint die Jodwasserstoffsäure auf keinen andern Concentrationsgrad zu bringen. Nach längerer Behandlung mit einem Strome trocknen Wasserstoffgases fand man in der Säure noch 57,1 p. c. reellen Jodwasserstoff. Jodsilber löst sich in nicht zu verdünnter Jodwasserstoffsäure (beiläufig gesagt auch in conc. salpeters. Silberlösung) auf. — Jod wird unter dunkler Färbung in nicht constanten Mengen von der Jodwasserstoffs.

Digitized by Google

aufgelöst. Die Lösung wird durch Silber und Quecksilber erst nur entfärbt, später unter Wasserstoffentwicklung ganz zersetzt. Ist die jodhaltige Jodwasserstoffsäure sehr verdünnt, so wird sie durch Kochen bald entfärbt und das Jod ausgetrieben; eine weniger verdünnte Lösung dagegen färbt sich durch Erhitzung tiefer und wird concentrirter. Man bestimmte den Jodgehalt der concentrirtesten Lösung durch verschiedene Mittel (Sättigung mit Kalk, mit Natron, Fällung durch Silber) und fand ihn im Ganzen = 88,2—88,6 p. c. (Jodwasserstoff 17,8—18,0); die Formel $J_2 H_2 + J_8 + 9aq$ fordert 88,51 Jod (17,83 $J_2 H_2$). Diese concentrirte jodhaltige Jodwasserstoffsäure raucht an der Luft, hat ein spec. Gew. = 3,004 bei + 13°, kocht bei 142° und zersetzt sich beim Kochen unter Zurücklassung von Jod. Wasser, allmälig zugesetzt, fällt $^3/_4$ des aufgelösten Jods aus und es bleibt eine Säure mit nur 1 Aeq. Jodüberschuss, welche schon Berzelius angiebt. Die Einwirkung der Luft auf diese Säure bedingt oft eine Abscheidung von Jodkrystallen.

Da man durch Behandlung von Jod mit Schwefelwasserstoff keine sehr concentrirte Jodwasserstoffsäure erhalten kann, so giebt es offenbar eine Grenze für die Einwirkung des Jods auf den Schwefelwasserstoff. — Der Verf. leitete Schwefelwasserstoffgas in grossem Ueberschusse in eine ganz gesättigte Jodlösung. Die Flüssigkeit verbreitete einen gelblichen Rauch und roch nach Schwefelwasserstoff und Jod. Ein Theil davon wurde mit Wasser verdünnt, von dem färbenden Jod befreit und dann der Jodgehalt bestimmt; man fand 88,5 p. c., in andern Versuchen 86,1—87,2 p. c. Jod im Ganzen, aber nur 18,9 Jodwasserstoff (oder gar nur 17,8, als man das aufgelöste Schwefelwasserstoffgas vorher durch trockne Luft austrieb, wodurch auch der Totaljodgehalt auf 88,4 stieg). Man erhält also durch Wasser, Jodüberschuss und Schwefelwasserstoffüberschuss eine der oben beschriebenen ganz gleiche jodhaltige Jodwasserstoffsäure. Ist das Jod nicht im Ueberschusse, so wird weit weniger Jodwasserstoff gebildet, und will man daher mittels Schwefelwasserstoff eine farblose Jodwasserstoffsäure darstellen, so kann man sie nicht concentrirter als mit 40 — 42 p. c. reeller Säure (20 Aeq. Wasser) erhalten und auch da tritt die vollständige Entfärbung erst durch längere Behandlung mit HS ein. Erst bei grösserer Verdünnung wirken Schwefelwasserstoff und Jod augenblicklich auf einander.

In allen diesen Fällen übrigens, wo Jod und Jodwasserstoffsäure in einer Flüssigkeit vorkommen, bediente sich der Verf. zu Bestimmung des Verhältnisses beider der Methode, dass er die Flüssigkeit in gleiche Theile theilte, den einen gleich, den andern aber nach vorgängiger vollständiger Entfärbung durch Schwefelwasserstoff, mit Kalkwasser — dessen Stärke durch Salzsäurehydrat von 16 Aeq. Wasser genau bestimmt war, sättigte. So hat man z. B. zu Sättigung von 0,716 Flüssigkeit 22,7 c. centim. eines Kalkwassers gebraucht, von dem 118 c. c. 1 Grm. Chlorwasserstoffsäure sättigten. Dagegen waren zu Sättigung von 0,27 derselben Flüssigkeit nach Behandlung mit Schwefelwasserstoff 40,3 c. c. desselben Kalkwassers erforderlich.

Digitized by Google

Hieraus ergiebt sich 18,9 p. c. Jodwasserstoff nach dem ersten, 88,5 p. c. Totaljodgehalt nach dem zweiten Versuche.

Fluorwasserstoffsäure lässt sich weit stärker concentriren, als die vorigen, wie denn auch ihre Verwandtschaft zum Wasser sehr energisch ist. Die concentrirteste Säure, welche man durch Kochen oder durch Destillation über Fluorkalium und Fluorbaryum erhalten konnte, gab durch Sättigung mit Natron, oder Kalk- oder Bleioxyd 34,7 — 37,6 p. c. reelle Säure. Die Säure trübte sich nicht durch Zusatz von ammoniakalischer Zinkoxydlösung. Das spec. Gew. schien ungefähr 1,15 zu sein, also grösser, wie das der wasserfreien Säure. Die Säure kocht bei ungefähr 121° und raucht an der Luft nur sehr schwach. Die Formel $F_2 H_2 + 4aq$ entspricht einem Gehalte von 35,37 p. c. reeller Säure. *(Annal. de Ch. et de Phys. Trois. Sér. T. VII.* 1843. *Mars. p.* 257—275.*)*

Beiträge zur Kenntniss des Theins und der Substanzen, welche dasselbe enthalten, von Stenhouse.

Das zu Darstellung des Theins vom Verf. angewendete Verfahren war folgendes:

Eine Abkochung von Thee wird zuerst mit einem geringen Ueberschusse von essigsaurem Bleioxyd versetzt, welches den Gerbstoff und fast den ganzen Gehalt an färbenden Materien niederschlägt. Man filtrirt heiss und verdampft das Filtrat zur Trockne, wo man eine dunkelgelbe Masse erhält, die mit Sand innig gemengt und in Mohr's Apparat zur Sublimation von Benzoësäure gebracht wird. Diesen erhitzt man 10 — 12 Stunden lang mässig in einem Sand- oder besser Metallbad, wo das Thein in schönen weissen, wasserfreien Krystallen sublimirt; es lagert sich auf dem Papier ab, welches zu diesem Zwecke den Topf bedeckt. Man hat hierbei nur zu beobachten, dass die Temperatur nicht zu hoch steigt, da die Krystalle um so feiner und der Quantität nach reichlicher ausfallen, je langsamer die Operation geleitet wird. In verschiedenen Versuchen erhielt Stenhouse nachstehende Mengen:

I. Ein *d.* grüner Haysan-Thee gab 72 Gran vollkommen weisses Thein und 2 Gran schwach gefärbtes, in allem 74 Gran = 1,05 p. c.

II. 8 Unzen schwarzer Congo-Thee gaben 34,5 Gran reines und 1,5 Gran unreines Thein = 36 Gran = 1,02 p. c.

III. 6 Unzen schwarzer Assam-Thee gaben 36 Gran Thein = 1,37 p. c.

IV. Ein *d.* wohlfeiler grüner Thee „*Iwankay*" genannt, gab 69 Gran = 0,98 p. c. Thein. Die Sublimation geschah hierbei etwas zu rasch, da sonst wahrscheinlich etwas mehr erhalten worden wäre.

Digitized by Google

Mulder fand im chinesischen Haysan-Thee 0,43 p. c. Thein, im Congo-Thee 0,46 p. c., im japanischen Haysan 0,60 u. im japan. Congo 0,65 p. c. Er kochte den filtrirten Theeabsud mit Bittererde, verdampfte zur Trockne und zog das Thein aus der trocknen Masse mit Aether aus. St. hat dieses Verfahren mehrmals wiederholt und fand es sehr mühsam und nicht besonders ergiebig.

Aus dem Kaffee lässt sich das Thein, bei geringer Modifikation des obigen Verfahrens ebenfalls leicht bereiten. Die Kaffeebohnen werden nicht geröstet, da hierdurch viel Thein verflüchtigt wird, sondern nur getrocknet und gemahlen, oder gepulvert und dann wiederholt mit kochendem Wasser erschöpft. Die filtrirte Abkochung wird zuerst mit basisch essigsaurem Blei gefällt, filtrirt und mit Bleioxydhydrat gekocht, wodurch ein neuer Niederschlag entsteht, der ebenfalls abfiltrirt wird. Die klare Flüssigkeit wird nun zur Trockne verdampft und genau so sublimirt, wie das Theeextract. Von 1 *M.* Kaffee erhielt St. in mehreren Versuchen von 12—18 Gran Thein, welches bisweilen nicht so vollkommen weiss war, als das aus Thee dargestellte; es enthielt etwas brenzliches Oel, von dem es leicht und fast ohne Verlust durch eine zweite vorsichtige Sublimation befreit wurde.

Hinsichtlich der Sublimation des Theins hat St. folgende Aenderung mit Mohr's Sublimirapparat vorgenommen. Statt das Filtrirpapier unmittelbar über den Rand des eisernen Topfes zu kleben, befestigt er es an einem beweglichen zinnernen Ringe, der genau aussen an dem Rande des Topfes anschliesst und oben nach innen zu um $^1/_8$ Zoll hervorsteht. Mit dem Papier bedeckt, gleicht der Apparat genau einem kleinen Siebe und man kann den Ring nach Belieben wegnehmen, was den Vortheil gewährt, dass man die Masse umrühren und so das Ganze gleichmässiger erhitzen kann.

Bei der Untersuchung des Paraguay-Thees auf Thein wurde das filtrirte Decoct mit essigsaurem Bleioxyd versetzt, welches damit einen starken grünlich-gelben Niederschlag gab; in dem Filtrat brachte Bleiessig noch einen hellgelben Niederschlag hervor. Die abgezogene klare Flüssigkeit wurde zur Trockne verdampft, wo eine zähe, dunkelbraune, sehr hygroskopische Masse zurückblieb. Unterwirft man einen Theil davon der Destillation, so erhält man lange, platte, dem Thein ganz ähnliche Krystalle in dem Halse der Retorte und gleichzeitig entwickelt sich der eigenthümliche scharfe Geruch, den man bei der Sublimation des Theins immer bemerkt. Der übrig gebliebene Antheil der braunen Masse wurde fein gepulvert und innig mit Sand gemengt, um das Zusammenbacken zu verhüten. Sie wurde dann wiederholt mit Aether geschüttelt und die abgegossene ätherische Auflösung langsam abdestillirt, wo sich schwach gefärbte Krystalle absetzten, die durch wiederholte Krystallisationen vollkommen weiss wurden. In ihrer Krystallform, Geschmack, Löslichkeit in Wasser, Alkohol und Aether, so wie in ihrem ganzen Verhalten, kommen sie mit dem gewöhnlichen Thein überein. Ein sehr gutes Reagens auf Thein beruht auf dem Verhalten der Salpetersäure zu dem Thein,

Digitized by Google

welches je nach der Quantität der angewandten Säure und der Dauer des Versuchs sehr verschieden ist. Erhitzt man Thein während weniger Minuten mit nur dem 2—3fachen Gewichte rauchender Salpetersäure zum Sieden, so entwickelt sich reichlich salpetrige Säure und man erhält eine hellgelbe Auflösung. Verdampft man etwas von dieser Flüssigkeit in gelinder Wärme zur Trockne, so bleibt eine dunkelgelbe Masse, die mit einem Tropfen Ammoniak unter gelinder Erwärmung in Berührung gebracht, sich augenblicklich hell purpurroth färbt, welche Farbe sich nicht von der unterscheiden lässt, die bei gleicher Behandlung der Harnsäure entsteht. Diese Purpurfarbe ist bleibend; die wässrige Auflösung hat eine tief carmoisinrothe Nüance. Auch in Weingeist ist diese Substanz löslich, jedoch nicht in Aether. Die Farbe wird durch Kali zerstört und nicht, wie beim Murexid in Indigblau übergeführt. Die Materie, welche mit Ammoniak die rothe Farbe liefert, scheint nicht krystallisirbar zu sein.

Der Theingehalt des Paraguay-Thees ist keineswegs bedeutend, jedoch unterliegt es keinem Zweifel, dass ein Theil davon durch die unzweckmässige Behandlung in Paraguay verloren geht.

Der leichteste Weg eine Pflanze auf Thein zu untersuchen und der in wenigen Stunden zum Ziele führt, ist der, dass man den Aufguss mit basisch essigsaurem Blei fällt, filtrirt, und die klare Flüssigkeit zur Trockne verdampft. Destillirt man alsdann einen Theil der so erhaltenen Masse, so legt sich das Thein, wenn es darin vorhanden ist, in langen Krystallen in dem Halse und an den Seitenwänden der Retorte an.

St. war im Stande, eine Quantität der Blätter der *Camellia japonica* zu untersuchen, einer Pflanze, deren botanische Charaktere denen der *Thea Bohea* sehr nahe stehen. Er fand, dass sie kein Thein enthält, auch zeigt ihr chemisches Verhalten nur wenig Aehnlichkeit mit der der Theepflanze. Sie besitzt kaum etwas von dem bittern, adstringirenden Geschmack, der den grünen und schwarzen Thee auszeichnet, auch scheint sie ganz frei von ätherischem Oel zu sein. Sie enthält indessen eine geringe Menge eines Gerbstoffs, der durch Eisensalze olivengrün und sehr reichlich gelb von essigsaurem Bleioxyd gefällt wird. Eine Leimauflösung wird davon nur schwach, Brechweinsteinlösung gar nicht gefällt. Neben Gerbstoff enthält die Camellia auch eine Quantität Schleim, etwas Chlorophyll und eine harz- oder wachsartige Materie. Auch die Blätter der Stechpalme *(Ilex aquifolium)* wurden auf Thein untersucht, jedoch ohne Erfolg. In ihrem chemischen Verhalten scheinen sie denen der *Camellia japonica* ganz ähnlich zu sein.

Einwirkung der Salpetersäure auf Thein. Es ist schon oben angeführt, dass, wenn Thein mit dem 3—4fachen Gewicht starker Salpetersäure kurze Zeit im Sieden erhalten wird, es sich alsdann unter Entwicklung reichlicher Dämpfe von Stickoxydgas in eine tief gelbe Flüssigkeit verwandelt, die nach dem gelinden Verdampfen zur Trockne beim Erwärmen mit einem Tropfen Ammoniak eine Purpurfarbe liefert, ähnlich der des Murexids. Die gelbe Flüssigkeit

Digitized by Google

enthält einen sehr löslichen krystallinischen Körper, der nach dem Verjagen der Salpetersäure und Verdampfen der Flüssigkeit zum Syrup in langen harten, farblosen Nadeln krystallisirt. Sie haben einen etwas süsslichen Geschmack und verhalten sich gegen Reagenspapiere neutral oder doch nur schwach sauer. Diese, so wie die roth färbende Materie, scheinen indessen nur Producte der unvollkommenen Oxydation des Theins zu sein. Erhält man das Thein einige Stunden lang mit einem grossen Ueberschusse an Salpetersäure im Sieden, bis die Auflösung beim Verdampfen zur Trockne nicht mehr gelb, sondern weiss ist, so erfolgt auf Zusatz von Ammoniak durchaus keine Farbenveränderung mehr. Die gelbe Flüssigkeit, so wie die in Nadeln krystallisirende Materie sind dann verschwunden. Wenn der grösste Theil der Salpetersäure verdunstet und die Flüssigkeit syrupdick ist, so erstarrt sie leicht beim Erkalten zu einer Masse, die viele grosse, glänzende Krystalle enthält. Die Mutterlauge scheint hauptsächlich aus sehr zerfliesslichen Ammoniaksalzen zu bestehen. Die Krystalle schmecken süsslich, knistern zwischen den Zähnen und bilden silberglänzende, grosse Blättchen, deren Form nicht zu erkennen ist. Sie lösen sich ungefähr in dem dreifachen Gewichte kaltem und in viel weniger heissem Wasser, auch sind sie leicht in Alkohol und in Aether löslich. Am besten erhält man sie rein durch wiederholte Krystallisationen aus Wasser und Pressen zwischen Filtrirpapier. Sie verhalten sich gegen Lakmuspapier neutral, sublimiren beim Erhitzen in schönen glänzenden Krystallen und verbrennen leicht mit heller Flamme. Mit Kali erhitzt geben sie kein Ammoniak. Weder salpetersaures Silberoxyd, noch essigsaures Bleioxyd oder schwefelsaures Eisenoxyd werden davon gefällt oder gefärbt. *(Ann. der Ch. u. Ph. XLV. pag. 366—372.)*

Ueber die Säuren des Chlors, von Millon.

Nach einem historischen Ueberblicke der verschiedenen über diesen Gegenstand bis heute gelieferten Arbeiten, den wir füglich übergehen können, wendet sich der Verf. zuerst zu einigen Versuchen, welche ihm wiederholt die feste Ueberzeugung von der Richtigkeit der bestehenden Ansichten über die Zusammensetzung der Ueberchlorsäure (neuerlich noch durch Marignac's Versuche über das Atomgewicht des Chlors erhärtet) und der Chlorsäure verschafft haben. Wenn man überchlorsaures Kali mit seinem 40fachen Gewichte Schwefelsäurehydrat behandelt, so zerfällt die Säure vollständig in Chlor und Sauerstoff, so dass man ersteres in einer alkalischen Lösung auffangen, letzteres nach dem Volumen berechnen kann. Drei mit vollkommen reinem Salze in geeigneten Apparaten angestellte Versuche gaben 40,68, 40,41 und 40,52 p. c. Sauerstoff; die Rechnung fordert 40,41. Bei Anstellung des Versuchs mit kryst. Salze lässt sich erst eine kleine Decrepitation hören, die Gasentwicklung beginnt erst in

Digitized by Google

der Nähe des Siedepunkts der Schwefelsäure, und letztere bleibt gelb gefärbt, so lange sich das Gemenge von Chlor und Sauerstoff entwickelt. — Durch Verwandlung von chlors. Kali in schwefelsaures, so wie durch Analyse des chlors. Baryts, welcher bis 180° ein Aeq. W. hartnäckig zurückhält, kam der Verf. auch über Chlorsäure zu Resultaten, welche mit den von Berzelius und Marignac vollständig übereinstimmen.

Die verschiedenen Resultate, welche bis jetzt von den Beobachtern durch Zersetzung des chlors. Kalis mittels Schwefelsäure erlangt worden sind, hängen zum grossen Theil von den verschiedenen Verfahrungsweisen ab. Davy mengte 2—3 Gr. chlorsaures Kali mit wenig Schwefelsäure zu einem steifen orangefarbigen Brei und erhitzte das Gemenge in einer Retorte im weingeisthaltigen Wasserbade. Stadion schmolz das chlorsaure Kali in der Retorte, liess es erkalten und fügte nun concentrirte Schwefelsäure zu. Gay-Lussac empfiehlt das chlorsaure Kali mit Schwefels., welche durch ½ Vol. Wasser verdünnt ist, zu einem Teige zu machen, diesen in eine 2 Centim. weite und 10 Centim. lange Röhre zu füllen und zu erhitzen. Davy empfahl seine Methode nur für sehr kleine Mengen, bei grössern sind Explosionen nicht zu vermeiden. Nach Stadion erhält man ausser Chlor und Sauerstoff mindestens zwei gasförmige Producte. Gay-Lussac's Weise giebt zwar ein einfacheres Product, aber die Gase entweichen nur bei hoher Temperatur gut, was wieder leicht Explosion verursacht, und das Hauptproduct erleidet auch hier durch die Gegenwart von Chlor und Sauerstoff möglicherweise eine Zersezzung. Soubeiran sowohl als Martens haben daher nach Stadion gearbeitet.

Will man mit grösseren Mengen chlorsauren Kalis sicher arbeiten, so muss man das Salz erstens vorher decrepitiren lassen u. ganz von Chlorkalium befreien, zweitens aber die Schwefelsäure in einer Kältemischung stark abkühlen. Ja bei Anwendung der letzten Vorsicht kann man selbst von feuchtem und unreinem chlorsaurem Kali ohne Gefahr 30—40 Gr. auf einmal bearbeiten. Das chlorsaure Kali wird fein pulverisirt, dann allmälig in die erkältete Säure gebracht, wobei man immer umrührt. Hat die Säure so eine dicke ölige Consistenz angenommen (was nach Auflösung von 15—20 Gr. chlorsaurem Kali in 100 Th. Schwefels. geschieht), so füllt man sie mittels eines Trichters in einen Ballon, der nur zu ⅓ gefüllt wird, und wobei man sich vor Befeuchtung des Halses und Pfropfes in Acht nimmt. Schwefelsäureüberschuss zersetzt zu viel Chlorsäure blos in Chlor und Sauerstoff; zu viel chlorsaures Kali verursacht Explosionen. Das Gemenge in dem Ballon ist dunkel rothbraun und verbreitet an der Luft weisse, penetrant und erstickend riechende Dämpfe. Man bringt nun den Ballon in ein Wasserbad, welches man durch eine einzige Kohle auf + 20°, ja weiterhin auf 30 und 40° allmälig erwärmt. Der Pfropf ist mit einer Gasentwicklungsröhre versehen. Die sich entwickelnde Unterchlorsäure $Cl_2 O_4$ (chlorige Säure von Gay-Lussac und Soubeiran) kann entweder als Gas wegen ihrer Schwere in leeren

Digitized by Google

trocknen Flaschen gesammelt oder in mit W. gefüllten Woulf'schen Flaschen condensirt werden, doch löst sich im letzten Falle viel Chlor mit auf und es entwickelt sich sehr viel Sauerstoffgas. Am reinsten erhält man die Unterchlorsäure, wenn man das Gas geradezu in einer kleinen, am Ende geschlossenen, sehr stark erkälteten Glasröhre condensirt, wobei man die Röhren öfter wechselt, um nicht zu viel von dem condensirten Gase zu sammeln, dessen Explosionen nicht minder heftig sind, als die des Chlorstickstoffs. In jedem Falle ist es gut, den Apparat mit einem Tuche zu bedecken, um das Umherschleudern von Glas in jedem Falle zu verhüten; doch ist dem Verf. bei Beobachtung obiger Regeln keine Explosion vorgekommen.

Die condensirte Unterchlorsäure ist nicht gelb, sondern roth, wie Schwefelchlorid, sie kocht bei + 20° und ihre Dämpfe sind dunkel graugelb. Der Geruch ist erstickend, der salpetrigen Säure nicht unähnlich. Bei + 60—63° detonirt die Flüssigkeit. Geringer Wasserzusatz retardirt die Explosion und das Sieden beträchtlich. Durch Stoss scheint keine Detonation Statt zu finden. Wasser löst bei + 4° sein 20faches Volumen des Gases auf; bei niederer Temperatur gefriert es; giesst man W. von 0° auf condensirte Unterchlorsäure, so entsteht ein festes gelbes Hydrat, welches nicht ohne grossen Gasverlust flüssig gemacht werden kann. Das Wasser wird von der Unterchlorsäure ohne Zersetzung abgegeben, doch entweichen die letzten Reste nur bei höherer Temperatur, oder in einem trocknen Gasstrome z. B. von Kohlensäure. Die Lösung sowohl als das Hydrat der Unterchlors. werden von verdünnter Kalilösung langsam angegriffen; sind beide Flüssigkeiten concentrirt, so erfolgt die Vereinigung unter Erhitzung und Gasverlust, auch nicht ohne Explosionsgefahr. Festes Kalihydrat bringt flüssige Unterchlorsäure zur Detonation. Giesst man Kalilösung allmälig zur Unterchlorsäure, so färbt sich die Flüssigkeit erst dunkelbraunroth und enthält dann eigenthümliche Salze; weiterhin verschwindet mit vermehrtem Kalizusatz die Farbe und es setzt sich chlorsaures Kali ab. — Um die von Martens angekündigten unterchlorsauren Salze darzustellen, wollte der Verf. die Bildung von chlorsaurem Kali vermeiden, und liess daher condensirte Unterchlorsäure tropfenweise in stark erkältete Kalilauge fallen, aber die Entstehung von chlorsaurem Kali wurde dadurch nicht beseitigt, auch nicht, als man das Hydrat oder die Auflösung der Unterchlorsäure anwendete, oder umgekehrt die Kalilösung zur Unterchlorsäure setzte. Es war also dem Verf. unmöglich, das Salz von Martens so darzustellen. Dennoch enthält die Lösung offenbar ein vom chlorsauren Kali oder einem Gemenge von chlorsaurem Kali und Chlorkalium bestimmt verschiedenes Salz, da sie auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure oder Salpetersäure ein der Unterchlorsäure ähnliches gelbes Gas entwickelt. Diess scheint für die alte Meinung zu sprechen, dass bei Einwirkung des Kali chlorsaures Kali, Chlorkalium und unterchlorsaures (chlorigs.) Kali gebildet werde. Aber die Flüssigkeit enthält in der That kein Chlorkalium. Salpetersaures Silber giebt damit einen gelblichweissen, mit Salpetersäure aufbrausenden, in kochendem Wasser ganz löslichen

Digitized by Google

und daraus in Schüppchen krystallisirenden Niederschlag, dessen Zusammensetzung = $Cl_2 O_3$, AgO gefunden wurde. — Man sättigte nun langsam eine concentrirte Kalilösung mit condensirter Unterchlorsäure; es setzte sich viel chlorsaures Kali ab; die überstehende Flüssigkeit sollte nun das chlorigsaure Kali enthalten; beide wurden möglichst vollständig getrennt und in Chlorkalium verwandelt; beide gaben gleiche Mengen von Chlorkalium. — Die Entdeckung eines Bleisalzes von analoger Zusammensetzung, wie das obige Silbersalz, machte es dem Verf. möglich, die Statt findende Zersetzung der Unterchlorsäure $Cl_2 O_4$ in $Cl_2 O_5$ und $Cl_2 O_3$ — welche letztere Säure nun die chlorige Säure von Stadion und die unter diesem Namen bereits Centralbl. 1843. S. 73. von Millon beschriebene Säure ist — bestimmt nachzuweisen. Condensirte Unterchlorsäure wurde mit ihrem 30—40 f. Vol. sehr kalten Wassers versetzt, das Ganze auf 0° erhalten und tropfenweis reine concentrirte Kalilösung zugesetzt. Die Sättigung geht sehr langsam vor sich und erfordert bei 1 Gr. Unterchlorsäure etwa eine Stunde. Sobald die Flüssigkeit eine leicht grünlichgelbe Färbung zeigt, hört man auf. Sollte sie sich ganz entfärben, so müsste man ein wenig Unterchlorsäure wieder zusetzen. Man setzt nun so viel W. zu, dass das abgeschiedene chlorsaure Kali wieder aufgelöst wird, und theilt die Flüssigkeit in zwei gleiche Theile. Den einen fällt man mit neutralem salpetersaurem Blei; es setzt sich gelblich-weisses, krystallinisches, chlorigsaures Bleioxyd = $Cl_2 O_3$, PbO ab, welches man abfiltrirt, trocknet und wägt. Der andere Theil wird durch Zusatz von Salzsäureüberschuss und Verdampfung zur Trockne in Chlorkalium verwandelt, welches man im Platintiegel schmilzt und wägt. In drei Versuchen war das Verhältniss des Chlors im chlorigs. Blei zu dem Chlor im Chlorkalium = 0,308 : 0,623; 0,491 : 1,035; 0,206 : 0,430; also 1 : 2, so dass genau die Hälfte des Chlors im chlorigsauren Salze und die andere Hälfte im chlorsauren enthalten ist. Diese Resultate bestätigen also vollkommen die Resultate von Davy, Gay-Lussac und Soubeiran; die Unterchlorsäure ist ohne Zweifel = $Cl_2 O_4$ und zerfällt durch Alkalien in $Cl_2 O_5$ und $Cl_2 O_3$.

Stadion schrieb bekanntlich dem durch Einwirkung der Schwefelsäure auf chlorsaures Kali entwickelten Gase die Zusammensetzung $Cl_2 O_3$ zu. Der Verf. fand den Grund davon in der Einwirkung der Schwefelsäure auf die Unterchlorsäure. Schwefelsäure löst bei — 18° ihr 20faches Vol. unterchlors. Gas auf und erscheint gelb gefärbt; so wie man die Temperatur steigen lässt, wird die Flüssigkeit roth und bei + 10—15° lässt sie ein Gemenge von Chlor und Sauerstoff im Volumenverhältnisse 2 : 3 entweichen, zugleich entwickelt sich etwas $Cl_2 O_4$ und ein Gas, welches in der That die wahre chlorige Säure $Cl_2 O_3$ ist. Untersucht man die Schwefelsäure nach Aufhören der Gasentwicklung, so enthält sie Ueberchlorsäure. In Berührung mit Schwefelsäure zerfällt also $Cl_2 O_4$ ganz oder zum Theil in $Cl_2 O_7$ und 3 $Cl_2 O_3$. Nach der Methode von Stadion ist dieser Contact nicht zu vermeiden, indessen ist die Zerlegung in Ueberchlorsäure u.

Digitized by Google

$Cl_2 O_3$ nicht so scharf bestimmt, denn die Menge der bei diesem Verfahren gebildeten Ueberchlorsäure variirt sehr nach der Temperatur, nach der Concentration der Säure u. s. w. Verdünnte Schwefelsäure giebt keine Spur Ueberchlorsäure, wenn man sogleich auf 100° erhitzt. Nach Stadion erhält man $^1/_2$ vom Gewichte des chlorsauren Kalis an überchlors. Kali, bei Anwendung erkälteter Schwefels. nur $^1/_4$, nie die Hälfte, so dass diese Methode der Darstellung des überchlorsauren Kalis der später zu erwähnenden Bereitung durch Calcination von chlorsaurem Kali sehr nachsteht.

Durch Zersetzung des chlors. Kalis mittels Salzsäure erhielt bekanntlich Davy seine Euchlorine, welche er für ein Gemenge von Chlor und chloriger Säure hielt. Gay-Lussac vertheidigte die Eigenthümlichkeit dieses Gases, welche später wieder von Dumas, Thenard und Berzelius bestritten wurde; Soubeiran erklärte es für ein Gemenge von Chlor und unterchloriger Säure. Millon liess die Salzsäure auf chlorsaures Kali in einem Apparate wirken, dem eine Reihe Uförmiger Röhren vorgelegt war, welche alle, und zwar die erste auf 0°, die folgenden auf — 18° erkältet wurden; in der ersten condensirte sich Salzsäure, in den beiden folgenden eine rothe, der Unterchlorsäure ähnliche Flüssigkeit, am Ende entwich Chlorgas. Die rothe Flüssigkeit verhielt sich gegen W. ganz wie Unterchlorsäure; sie kochte jedoch erst bei + 32° und detonirte erst bei + 70°. Mit Kali zerfiel sie ebenfalls in chlorige Säure und Chlorsäure, aber das ganze Chlor verhielt sich zu dem der chlorigen S. wie 0,418 : 0,133; 0,219 : 0,072; 0,448 : 0,149, d. h. wie 3 : 1. Man hat es also hier mit einer neuen intermediären Chlorverbindung zu thun, welche bei ihrer Zersetzung durch Alkalien 2 $Cl_2 O_6$ und $Cl_2 O_3$ liefert, deren rohe Formel also $Cl_6 O_{12}$ ist. Der Verf. nennt diese Verbindung *Acide chlorochlorique*.

Die Einwirkung der Salpetersäure auf chlors. Kali ist vom Verf. bereits früher (Centralbl. 1842. S. 900) erwähnt worden. Die eigenthümliche oxydirende Einwirkung eines Gemenges von chlorsaurem Kali und reiner Salpetersäure von 1,405 hängt offenbar von der chlorigen Säure ab, indem eine stete Desoxydation und Oxydation der Salpetersäure Statt findet, und man sieht auch, dass die Einleitung von Stickstoffoxyd in eine Auflösung von chlors. Kali in Salpetersäure ein wirksames Darstellungsmittel der chlorigen Säure sein muss. Stickstoffoxyd für sich reducirt die Chlorsäure nicht, wohl aber salpetrige Säure. Manche Metalle verhalten sich eigenthümlich zu einem Gemenge von Salpetersäure und chlorsaurem Kali. Zink bewirkt bei + 18° nur eine ganz langsame Entwicklung von chloriger Säure, bei + 24° wird die Reaction lebhaft und man muss abkühlen, wenn die Flüssigkeit sich nicht erhitzen soll; ist die Salpeters. sehr verdünnt, so entwickelt sich nur Stickstoffoxydul, und keine chlorige Säure. Eisen verhält sich eben so, nur tritt die Zersetzung erst bei + 40° ein. Blei wird erst bei einer Temperatur angegriffen, die jener sehr nahe liegt, wobei die chlorige Säure zersetzt wird, daher findet eine stoffweise Wirkung und Gasentwicklung Statt. Zinn wird

Digitized by Google

ruhig, ohne alle Gasentwicklung aufgelöst, wenn man Erhitzung vermeidet, bei 40—45° entwickelt sich aber chlorige Säure. Quecksilber hält sich ganz unverändert in einer Auflösung von chlorsaurem Kali in Salpetersäure, und man kann sogar die lebhafteste Einwirkung der Salpetersäure auf Quecksilber unterbrechen, wenn man chlorsaures Kali zusetzt. Ganz eben so verhält es sich mit Kupfer, Silber und Wismuth, in etwas geringerem Grade auch mit Antimon. Diess rührt offenbar davon her, dass die salpetrige Säure durch Berührung mit chlorsaurem Kali gleich zu Salpetersäure verwandelt wird. Fast alle organische Substanzen entwickeln mit Salpetersäure und chlorsaurem Kali chlorige Säure. Oxalsäure verursacht die Bildung von Unterchlorsäure, ganz wie auch Salzsäure und Schwefelsäure trotz der Anwesenheit von Salpetersäure die chlorige Säure in Unterchlorsäure zu verwandeln fortfahren. Essigsäure wird erst bei der Zersetzungstemperatur der chlorigen Säure angegriffen, dann entwickelt sich aber sehr reichlich ein Gemenge von Chlor und Kohlensäure. Alkohol wird mit grosser, bis zur Entzündung steigender Energie angegriffen. Natürlich können auch alle niedern Oxyde Gelegenheit zu Bildung von chloriger Säure geben.

Chlorige Säure. Die beste Darstellungsmethode ist bereits S. 73 dieses Jahrgangs angegeben worden. Will man die chlorige S. ganz frei von Kohlensäure darstellen, so muss man 15 Theile arsenige Säure und 20 Th. chlorsaures Kali fein pulverisiren, das Gemenge mit Wasser zu einem Brei anmachen, und diesen in einem Ballon mit 60 Th. Salpeters. und 20 Th. W. unter den angegebenen Vorsichtsregeln erhitzen. Enthält die angewendete Salpetersäure Spuren von Salzsäure oder Schwefels., so muss man im Anfange den Ballon stark abkühlen, um das Stossen zu mässigen.

Zu den angegebenen Eigenschaften der chlorigen S. ist nur noch hinzuzufügen, dass das Gas mit Schwefel, Selen, Phosphor, Arsenik detonirt, mit Jod ein Gemenge von Chlorjod und ganz weisser, aber nicht krystallisirbarer Jodsäure liefert, gegen Brom indifferent ist. Die Lösung der chlorigen Säure ist ohne Wirkung auf die Salze der Erde und Alkalien, auf Zinksalze, Quecksilber-Chlorür und -Chlorid. Zinnchlorür wird zum Chlorid, Mangansalze werden langsam hyperoxydirt, eben so essigsaures Blei; Eisenoxydulsalze werden zu Oxydsalzen; Kupfersalze werden grün ohne weitere bemerkbare Reaction. Goldsalze und Platinsalze werden nicht verändert.

Chlorigsaure Salze. Lässt man einen grossen Ueberschuss von wässriger chloriger Säure auf Kalihydrat einwirken, so erhält man eine intensivrothe saure Lösung, welche beim Concentriren chlorige S. entwickelt und neutrales chlorigs. Kali zurücklässt. Setzt man umgekehrt allmälig chlorige S. zu Kaliüberschuss, so dauert es lange, ehe das neutrale Salz sich bildet, selbst nachdem die Flüssigkeit schon entfärbt ist, kann man anfangs noch durch Ueberoxydation des salpetersauren Bleis die freie chlorige Säure nachweisen. Beim Abdampfen zersetzt sich das chlorigs. Kali stets z. Th. in chlors. Kali und Chlorkalium; dampft man im Vacuo über Schwefels. ab, so ist

Digitized by Google

diese Zersetzung vollständig, rasche Abdampfung über freiem Feuer vermindert die Zersetzung. Das trockne chlorigs. Kali ist deliquescirend, bei 160° wird es grünlichgelb und verwandelt sich in chlors. Kali und Chlorkalium.

(Schluss folgt.)

Form der Niederschläge, nach Harting und Marchand.

Harting* hat eine sehr ausgedehnte Untersuchung über die ungleiche Form der Niederschläge angestellt, so wie sie mit einem Mikroskope bestimmt werden kann, welches eine 400 bis 600fache Liniar-Vergrösserung hervorbringt. Aus diesen Versuchen hat er folgende Resultate abgeleitet:

1. Die Niederschläge haben nicht mehr als vier Arten primitiver Formen, nämlich: *a*) die krystallinische, *b*) die molekuläre, *c*) die häutige und *d*) die gelatinöse. Alle anderen Formen sind secundäre, nachher aus einer von jenen entstanden.

2. Die secundären Formen werden ausgemacht von den zusammenhängenden molekulären, den flockigen, den lamellären oder molekulär-häutigen.

3. Eine tertiäre Form entsteht aus der Vereinigung zu granulären Massen.

4. Ein und dieselbe Verbindung kann unter ungleichen Umständen bei der Fällung in ungleicher Form gefällt werden.

5. Die Krystallisation des Niederschlags ist immer ein primitiver Akt.

6. Die Erhöhung der Temperatur befördert immer die Neigung, krystallinische Niederschläge zu bilden.

7. Die Krystalle in diesen werden um so grösser, je concentrirter die Lösungen sind.

8. Aus einem langsam und mit Unterbrechungen entstehenden Niederschlage bilden sich grössere Krystalle, aber diese Krystalle bilden sich nur dann, wenn der auf diese Weise entstehende Niederschlag primitiv krystallinisch ist.

9. Die Gestalt der kleinsten Theilchen, welche den molekulären Niederschlag bilden, kann niemals mit völliger Sicherheit bestimmt werden, aber in einigen Fällen scheint sie kugelförmig zu sein.

10. Die Moleküle solcher Niederschläge haben keinen grossen Durchmesser.

11. In gewissen Niederschlägen, z. B. in denen des Schwefels, entsteht die von Brown entdeckte molekuläre Bewegung; diese wird von zwei Kräften hervorgebracht, nämlich von einer attractiven und einer repulsiven; sie ist um so stärker, je mehr die erste Kraft

---

* Bullet. des Sc. phys. et nat. en Neerlande, 1840. p. 287.

Digitized by Google

von der letzten übertroffen wird. Diese Kraft gehört auch den kleinsten, unter dem Mikroskope wahrnehmbaren Molekülen an.

12. Eine grosse Anzahl von Niederschlägen besteht aus völlig durchsichtigen, biegsamen und gefalteten Häuten, welche unter günstigen Umständen die Gestalt von Kapseln oder Blasen annehmen können.

13. Diese Häute fangen nach einer Weile an trübe zu werden, indem sich Moleküle bilden, und dann entstehen die häutig-molekulären Niederschläge.

14. Die Niederschläge werden auf zweierlei Weise flockig, entweder durch Vereinigung der Moleküle in einem molekulären Niederschlage, oder durch den Uebergang eines häutigen Niederschlags zu einem molekulären.

15. Gelatinöse Niederschläge entstehen seltener. Sie haben keine deutliche Merkmale von Molekülen und erleiden keine Veränderung.

16. Die granuläre Form ist die letzte Metamorphose der Niederschläge.

17. Die Granulirung bildet sich gewöhnlich im Innern der Flokken, und sie entsteht durch die Vereinigung von mehreren Molekülen. Die Körner haben die Gestalt von Kugeln, Ellipsoiden, oder sie sind unregelmässig, häufig haben sie einen Kern. Die Zeit, welche für die Granulirung erforderlich ist, ist sehr verschieden; zuweilen bedarf sie nur weniger Augenblicke, und in anderen Fällen mehrere Tage. Eine höhere Temperatur beschleunigt sie.

18. Der einzige Unterschied, welcher zwischen den ungleichen Graden der Metamorphose dieser Niederschläge Statt findet, besteht in einer wahrscheinlich mechanischen Ausscheidung von Wasser.

19. Alle diese Metamorphosen lassen sich nur durch Attraction zwischen den Molekülen erklären.

Nach Marchand zeigen sich die nicht krystallinischen Niederschläge bestehend aus kleinen Kugeln, welche sich häufig perlschnurähnlich aneinanderreihen, ganz so wie organische Niederschläge, so dass sie im Ansehen nicht von diesen unterschieden werden können. Marchand widerspricht bestimmt dem fünften Satze von Harting, nach welchem sich nämlich kein Niederschlag, welcher nicht primitiv krystallinisch ist, in Krystalle verwandelt. Er hat das chlorisatinsaure Bleioxyd unter dem Mikroskope betrachtet und gefunden, dass es in Gestalt von gelben Kugeln niederfällt, die sich in kurzer Zeit in hochrothe mikroskopische Krystalle verwandeln. Man sieht während der Bildung derselben keine Art von Bewegung an den Kugeln, aber zwischen jeder angefangenen Gruppe von feinen Krystallen und dem noch unkrystallisirten Theile einen kleinen Abstand, in welchem die Flüssigkeit frei von Kugeln oder Krystallen ist. Dasselbe Phänomen findet auch bei dem chlorisatinsauren Kupferoxyd Statt. Aber diese Veränderungen können isomerische Uebergänge sein, gleichwie der Uebergang des Quecksilberjodids aus dem Gelben ins Rothe. *(Jahresber. XXII. pag. 33—36.)*

Digitized by Google

Kleinere Mittheilung.

Spec. Gewicht des Kohlensäuregases, Kohlenoxydgases, und Sauerstoffgases nach v. Wrede. Für Sauerstoff fand Wrede genau übereinstimmend mit Dumas & Boussingault 1,1052, für Kohlensäure mit Benutzung des neuen Ausdehnungscoëfficienten der Luft 1,52037 $\left(\frac{1 + 0{,}0049.\ p.}{1 + at}\right)$ wo die zugefügte Formel die Veränderung des spec. Gew. durch den Druck anzeigt. Das spec. Gew. des Kohlenoxydgases ist 0,96779. Durch Vergleichung des spec. Gew. von Kohlensäure und Kohlenoxyd ergiebt sich das Atomgewicht der Kohle zu 75,14, von Kohlensäure und Sauerstoff zu 75,11 und von Kohlenoxyd mit Sauerstoff zu 75,12. Berzelius räth jedoch nicht zu 75,0, um nicht eine vorgefasste Meinung über die einfache Relation der Aequivalentzahlen anzudeuten. (*Jahresber. XXII. p.* 72—73.)

Anzeiger.

Die Gebühren für die Zeile oder deren Raum sind 2 Ngr. — Alle angezeigten Bücher sind durch **Leopold Voss** in **Leipzig** zu beziehen.

Gold, Platin und Silberflüssigkeit,

so wie auch

Gold, Platin und Silbersalz in Pulverform

zur augenblicklichen, hydroelektrischen Contacts-Vergoldung, Platinirung und Versilberung ohne galvanischen Apparat; von Eisen, Kupfer, Messing, Neusilber, Silber u. s. w. Gold und Platin die Flasche von 2 Unzen 40 kr., dito Pulver 30 kr., Silberflüssigkeit die Flasche dito 20 kr., dito Pulver 15 kr. Lampenapparat dazu 30 à 36 kr. zu haben

nebst Anweisung bei

W. BATKA

in Prag am Bergstein 357. Wien Apotheke zum Engel, am Hof 324. Nürnberg bei Herrn Chr. Seihm, Berlin, polytechn. Agentur, Triest, bei Herrn J. B. Fentler. Hamburg bei Herrn H. W. Dieckmann. Leipzig in Tauber's physikalischem Institut.

Annonce.

Die einzige, sehr gut eingerichtete Apotheke, reines Medicinalgeschäft, einer freundlichen, in sehr schöner und höchst wohlhabender Umgegend in der Provinz Sachsen belegenen Stadt, zu deren Uebernahme eine baare Anzahlung von circa 7000 ℛ erforderlich ist, soll verkauft werden.

Nähere Nachricht hierber ertheilt:

***Eduard Gressler* zu *Erfurt*.**

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Hirschfeld**.

Digitized by Google

Pharmaceutisches Central Blatt.

7. Juni 1843. № 26.

Redaction: Dr. A. Weinlig.

INHALT. Ueber die Säuren des Chlors, von MILLON (Schluss). — Ueber den Geruch narkotischer Stoffe und den Werth pneumatischer Extracte, von Dr. MEURER. — Ueber das Verhalten des Moschus zu Goldschwefel, Kermes, Ammoniak u. s. w., von WIMMER. — Alkoholgehalt einiger Weine u. Biere, nach CHRISTISON. — Chemische Untersuchungen des *Fucus amylaceus*, von BLEY und RIEGEL. — Weitere Untersuchungen über *Paris quadrifolia*, von WALZ. — Untersuchung der *Convallaria multiflora*, von WALZ.

KL. MITTH. Eisengrünender und eisenbläuender Gerbstoff. — Analyse eines natürlichen Natrons aus Ungarn, von CERUTTI in Kamburg.

Ueber die Säuren des Chlors, von MILLON (Schluss).

Chlorigs. Natron zersetzt sich etwas schwieriger, verhält sich aber sonst eben so. — Chlorigsaurer Baryt bildet sich leicht direct, und wird bei raschem Abdampfen der Lösung bis zur Krystallhaut und Beendigung der Verdunstung im Vacuo fast frei vom chlors. Salze erhalten. Er ist sehr leichtlöslich u. zersetzt sich bei + 235°. 100 Th. des Salzes gaben 85,07—85,26 schwefels. Baryt; die Formel $Cl_2 O_3$, BaO fordert 85,82. — Das Strontiansalz ist deliquescirend, zersetzt sich bei + 208° und giebt 82,34—82,09 p. c. schwefelsaures Strontian; die Rechnung fordert 82,65. Die kohlens. Salze der Alkalien und Erden werden von chloriger Säure nicht angegriffen.

Das Bleisalz stellt man am besten dar, wenn man die rohe chlorige Säure, wie sie mittels Weinsäure dargestellt wird, durch Aetzbaryt sättigt, den kohlens. Baryt abfiltrirt und die Lösung von chlorigsaurem Baryt, welche am besten viel Säureüberschuss enthält, mit neutralem salpeters. Bleioxyd — nicht im Ueberschusse — fällt. Man erhält einen schwefelgelben schuppigen Niederschlag, der sich gut auswaschen und trocknen lässt, bei + 126° leicht detonirt, durch Schwefelwasserstoff erst Schwefelblei, dann aber schwefels. Blei giebt und der Einwirkung der Säuren ziemlich widersteht. Indessen kann man bei 40—50° durch Schwefelsäure, welche mit ihrem Volumen

Digitized by Google

Wasser verdünnt ist, die chlorige Säure recht gut austreiben, was auch das beste Mittel zu Darstellung ganz reiner chloriger Säure sein würde. Bei dieser Zersetzung bildet sich weder Chlorsäure noch Ueberchlorsäure, und es bleibt schwefels. Blei zurück, nebst einem durch die Schwefels. sehr hartnäckig zurückgehaltenen Antheile von chloriger Säure. 100 Th. des Salzes gaben 88,56—88,91 p. c. schwefelsaures Blei, die Rechnung fordert 88,70.

Das Silbersalz wird am besten durch Zersetzung eines etwas basischen chlorigs. Alkalisalzes mit neutralem salpetersaurem Silber erhalten, Ueberschuss von chloriger Säure würde allmälige Zersetzung des Ganzen in Chlorat und Chlorür einleiten. Der Niederschlag wird in kochendem Wasser aufgelöst, wobei das beigemengte Silberoxyd zurückbleibt; die heiss filtrirte Lösung lässt beim Erkalten das reine Silbersalz in gelben Schüppchen anschiessen. Das trockne Salz explodirt bei + 105°. Mit Schwefel gemengt und mit einem Glasstabe umgerührt, bewirkt es Entzündung des Schwefels. Salzs. zersetzt das Salz unter heftiger Einwirkung und Bildung von Chlorsilber. 100 Th. des Salzes gaben 81,40 — 81,42 Chlorsilber, die Rechnung fordert 81,77. — Auf Quecksilberchlorid wirkt chlorigs. Kali wie reines Kali und die chlorige Säure entweicht; chlorigs. Silber zersetzt sich mit Quecksilberchlorid in Chlorsilber, chlorige Säure und Quecksilberoxyd. Mangansalze und Eisensalze werden von chlorigs. Alkalien oxydirt, Kupfersalze grün gefärbt.

Die Unterscheidung der chlorigen Säure von Chlor und Unterchlorsäure ist S. 74 mitgetheilt worden; auch die Chlorchlorsäure (*ac. chlorochlorique*) ist durch die Bildung von chlors. Salze mit Alkalien zu unterscheiden. Von den Gemengen aus chlors. Salzen u. Chlorüren, welche mit starken Säuren ein Gemenge von Chlor und Chlorchlorsäure* entwickeln, kann man die chlorigs. Salze leicht dadurch unterscheiden, dass man mit 8—10fach verdünnter Schwefels. aus letzterer reine chlorige Säure entwickeln, erstere aber gar nicht zersetzen kann.

Wirkung des Lichts auf die Sauerstoffverbindungen des Chlors. Die wässrigen Lösungen der chlorigen Säure, Unterchlorsäure und Chlorchlorsäure gehen im directen Sonnenlichte unter Entwicklung von etwas Chlor und Sauerstoff in Chlorsäure über; im zerstreuten Lichte sind zu dieser Zersetzung Monate erforderlich. Bringt man dagegen die gasförmigen Säuren in vollkommen trocknen Flaschen ans Sonnenlicht, so setzt sich kryst. Ueberchlorsäure an den Wänden ab und ein Gemenge von Chlor und Sauerstoff bleibt zurück. Hält man dabei unter Anwendung von chloriger Säure die Flasche immer kühl und im zerstreuten Lichte, so bildet sich statt der Ueberchlorsäure eine röthlich-braune Flüssigkeit, welche später, selbst im Dunkeln, in Ueberchlorsäure übergeht. Diese Flüssigkeit, vom Verf.

---

* Für ein solches scheint Millon auch die unterchlorige Säure zu halten, deren er in seiner ganzen Arbeit keine Erwähnung thut.

Digitized by Google

Chlorüberchlorsäure (*ac. chloroperchlorique*) genannt, zersetzt sich in der Hitze ohne Detonation, sie hat einen höhern Siedepunkt, als die früher beschriebene Säure, an feuchter Luft raucht sie sehr stark; durch Kalilösung zerfällt sie in $2\ Cl_2\ O_7$ und $Cl_2\ O_3$. Man nimmt diese Zersetzung am besten auch in der Kälte vor; durch Alkohol von 38° trennt man dann das chlorigs. Salz vom überchlors. und calcinirt beide für sich; dabei liefert allemal das überchlorsaure Kali doppelt so viel Chlorür, als das chlorigsaure. Die neue Säure ist also $= Cl_6\ O_{17}$. — Man muss sich hüten, die Flacons, in denen sich Chlorüberchlorsäure befindet, mit fettigen Stöpseln zu schliessen; die Säure bildet mit dem Fette eine schwarze detonirende Verbindung, welche bei Oeffnung der Flaschen das Zerbrechen derselben bewirkt, wenn man nicht vorher den Flaschenhals in kochendes Wasser taucht.

Giesst man in einen 8—10 Litres grossen Ballon wenig Wasser, um die Luft darin mit Feuchtigkeit zu sättigen und giesst dann einige Grammen einer wässrigen Lösung von chloriger Säure (Unterchlors., Chlorchlors.), welche höchstens ihr eignes Vol. Gas enthält, hinein, so erfüllt sich der ganze Ballon mit dichten weissen Dämpfen, welche auch zum Halse hervorquellen. Diese Erscheinung dauert etwa ½ St. und tritt auch in sauerstofffreier Atmosphäre ein. Der Grund liegt wahrscheinlich in der Bildung von Chlorüberchlorsäure.

Auch die Chlorsäure geht, selbst in grossen Quantitäten, conc. Lösungen und in geschlossenen Räumen, bei gewöhnlicher Temperatur allmälig in Ueberchlorsäure über.

Zersetzung des überchlorsauren u. chlorsauren Kalis in der Hitze. Da der Verf. die grosse Stabilität der chlorigsauren Salze erkannt hatte, so glaubte er anfangs, dass überchlorsaures Kali in der Hitze erst zu chlorigsaurem werde, besonders da er in geschmolzenem überchlorsaurem Kali in der That durch Behandlung mit Schwefelsäure chlorige Säure auffand. Er überzeugte sich jedoch später, dass sich in der That zuerst chlorsaures Kali bildet, welches Gelegenheit zu Bildung von chloriger Säure, oder bei Gegenwart von Chlorür von Chlorchlorsäure, durch Schwefelsäure giebt. — Serullas und Liebig geben an, dass chlorsaures Kali 44—45 p. c. des gebildeten überchlorsauren Kalis an Sauerstoff verlieren müsse, um durch Erhitzung in Ueberchlorsäure überzugehen. Der Verf. erhielt 50—53 p. c. Sieht man chlors. Kali als $Cl_2\ O_7$, $KO + Cl_2\ O_3$, Ko an, so müssten unter der Voraussetzung, dass im ersten Stadium der Zersetzung nur die chlorige Säure zerstört wird, 56 p. c. entwickelt werden.

Die bisher erörterten Thatsachen scheinen dem Verf. ganz für die Ansicht zu sprechen, dass alle Säuren des Chlors als Verbindungen von Ueberchlorsäure und chloriger Säure betrachtet werden können, nämlich:

Chlorige Säure $Cl_2\ O_3$
Ueberchlorsäure $Cl_2\ O_7$
Chlorsäure $Cl_2\ O_3 + Cl_2\ O_7 = 2\ Cl_2\ O_5$
Chlorchlorsäure $2\,Cl_2\ O_3 + Cl_2\ O_7 = Cl_6\ O_{13}$

Digitized by Google

Unterchlorsäure $3Cl_2O_3 + Cl_2O_7 = 4Cl_2O_4$
Chlorüberchlors. $Cl_2O_3 + 2Cl_2O_7 = Cl_6O_{17}$

Viele bisher anomal erscheinende Reactionen erklären sich durch eine Zersetzung dieser Verbindungen. Noch einfacher wird diese Ansicht dadurch, dass man mit Benutzung des Regnault'schen Theorems von der constanten Anzahl einfacher Moleküle in ganzen Verbindungsklassen die chlorige Säure als eine Ueberchlorsäure ansieht, in der ein Aeq. O durch ein Aeq. Cl ersetzt ist $= Cl_2O_6Cl_2$. — Alle Säuren des Schwefels lassen sich aus SO_3 u. aus SO_2S (unterschweflige S.) auf ähnliche Art construiren; die Säure von Langlois ist $SO_3 + SO_2S$, die Säure von Fordos & Gélis $2SO_3 + 7SO_2S$, die schweflige Säure $= 2SO_3 + SO_2S$, die Unterschwefels. $= 6SO_3 + SO_2S$; dazu kommt die Chlorschwefelsäure SO_2Cl_2, die Jodschwefels. SO_2J_2; Rose's Chlorschwefels. $SO_3 + SO_2Cl_2$. — Die Säuren des Stickstoffs lassen sich aus N_2O_5 und $N_2O_2N_2$ (Stickstoffoxydul, wobei $N_2 = O_3$ gilt) bilden; es ist salpetrige Säure $N_2O_5 + N_2O$ ($2N_2O_5 + N_2O_2N_2$), Stickstoffoxyd $= N_2O_5 + 3N_2O$ ($2N_2O_5 + 3N_2O_2N_2$), Untersalpeters. $= 3N_2O_5 + N_2O$ ($6N_2O_5 + N_2O_2N_2$) u. s. w. *(Ann. de Chim. et de Phys. trois. Sér. T. VII.* 1843. *Mars. p.* 298—339.*)*

Ueber den Geruch narkotischer Stoffe und den Werth pneumatischer Extracte, von Dr. Meurer.

Längst bekannt ist es, dass der Bittermandel-Geruch noch dann im ***Oleum Amygdalarum amararum aethereum***, in der ***Aqua Amygdalar. amar.*** und ***Lauro-Cerasi*** und ähnlichen Oelen und Wässern verbleibt, wenn man auch durch salpetersaures Silberoxydammoniak oder mit etwas Kali und einem Eisenoxyduloxydsalz die Blausäure, das Wirksame, aus demselben entfernt hat. Diese Sache ist so bekannt, dass sie schon Eingang ins Leben gefunden hat; in Russland darf nämlich nur solch ätherisches Bittermandelöl, welches daselbst häufig zur Bereitung von Liqueuren und Parfümerien verwendet wird, eingeführt werden, dem man seine Blausäure auf irgend eine Weise entzogen hat. Bei uns wird leider noch keine solche Rücksicht genommen, sondern es wird gleichzeitig bei Verwendung zu den oben erwähnten Zwecken, nebst dem, was man haben will, dem Riechstoffe der bittern Mandeln, auch die Blausäure zum Nachtheile der Consumenten mit benutzt.

Diese Eigenthümlichkeit hat schon längst im Verf. den Gedanken erregt, dass der Geruch etwas getrennt zu denkendes sei, unabhängig von der Wirkung, die man oft aus ihm zu erkennen glaubt; längst schon hat er namentlich den narkotischen Geruch nur als eine Warnungstafel angesehen, welche der Pflanze angehängt ist, um vor dem Gifte, welches sie verbirgt, zu schützen. Bestätigung erhält diese

Digitized by Google

Ansicht noch dadurch, dass mehrere sehr stark riechende organische Stoffe, wie z. B. die ätherischen Oele, eine ganz gleiche Elementarzusammensetzung besitzen; ferner auch, dass die Pflanzenalkaloide, namentlich die der narkotischen Pflanzen, ohne allen Geruch sind. Hiervon giebt es allerdings zwei Ausnahmen, das Alkaloid des *Conium maculatum* und der *Nicotiana tabacum*, diese beiden Alkaloide sind aber flüchtig, und daher kommt es wohl, dass hier Riechstoff und das wirksame (Alkaloid) mit einander verbunden sind.

Um nun diese Ansicht auch durch Beweise zu rechtfertigen, stellte M. Versuche mit der *Aq. Opii*, demjenigen Stoffe, dem der narkotische Geruch in vollem Maasse beiwohnt, und jederzeit zu haben ist, an, der auch in neuerer Zeit in der Heilkunde eingeführt worden ist. Das mit Sorgfalt bereitete Wasser, wovon man nach unserer Pharmakopöe aus einer Unze *Opium crudum siccum* fünf Unzen bereitet, hat den Geruch des Opiums im vollsten Maasse, dahingegen die Alkaloide desselben, welche doch das Wirksame des Opiums unbezweifelt enthalten, eben so wie die Mekonsäure, an welche diese Alkaloide gebunden sind, durchaus nicht eine Spur eines narkotischen, dem Opium ähnlichen Geruchs besitzen.

Die vergleichenden Versuche mit der *Aqua Opii* u. dem *Opium purum* wurden an zwei Hunden angestellt.

Aus den Resultaten ging hervor, dass das Opiumwasser, ob es gleich den ganzen Riechstoff des Opiums enthält, doch ein ganz unwirksames Mittel ist, denn es erhielt doch wenigstens jeder der Hunde das Riechende von acht Scrupel Opium, welches keine Symptome, die wir vom Opium kennen, hervorbrachte, da doch bei dem grössern eine halbe Drachme und bei dem kleinern sogar funfzehn Gran sehr heftige Symptome, welche mehr als einen Tag anhielten, erzeugte.

Nehmen wir nun diese Erfahrung mit dem in der Einleitung vom vorhandenen Bittermandel-Geruch nach Entfernung der Blausäure, von der gleichen Elementarzusammensetzung der verschiedenartigst riechenden ätherischen Oele und von der Geruchlosigkeit aller fixen Pflanzenalkaloide zusammen, so werden wir wohl berechtigt sein zu behaupten, dass der Geruch etwas ganz unabhängiges ist, und nichts für die Wirksamkeit eines Mittels beweisen kann, besonders wo man dieselbe in einem Pflanzenalkaloid oder dessen Salze zu suchen berechtigt ist.

Hieran knüpft M. nun noch die Beurtheilung der von einigen Aerzten und Apothekern in neuerer Zeit in den Arzneischatz aufgenommenen pneumatischen Extracte narkotischer Pflanzen. Sie verstehen darunter die mit Hülfe der Luftpumpe zur Extractconsistenz gebrachten ausgepressten Säfte narkotischer Pflanzen, und glauben in dieser Bereitungsart ein Mittel gefunden zu haben, wodurch das Wirksame der Pflanze, aus der es bereitet, im Extracte in vollem Maasse erhalten werde. Diese Pflanzenextracte unterscheiden sich von denen nach der sächsischen und preussischen Pharmakopöe bereiteten, welche Bereitung sich auf die schöne Untersuchung Geiger's über den Schierling gründet, dadurch, dass sie eine lebhaftere grüne Farbe und einen stärkern narkotischen Geruch besitzen, ferner dass

Digitized by Google

sie den Eiweissstoff, der durch die verbesserte Geiger'sche Methode entfernt wird, wieder aufgenommen, aber das, was der Weingeist noch aus den ausgepressten Pflanzenstoffen auszieht, und was gerade nach der erwähnten Untersuchung Geiger's das Wirksamste ist, entbehren.

Jedem, der einigermaassen nachdenkt, kann die grüne Farbe der erwähnten Extracte nicht als Beweis der Wirksamkeit gelten, da diese vom Chlorophyll, einem ganz unwirksamen und allgemein verbreiteten Bestandtheile der Pflanzen herrührt; dass aber der Geruch auch nichts beweist, geht aus obigen Versuchen deutlich hervor. Der Eiweissstoff, den man fälschlicher Weise abzuscheiden unterlässt, hat, ausser dass er nur die Masse vermehrt, ohne anders als nährend wirken zu können, noch den grossen Nachtheil, dass er das Verderben der Extracte herbeiführt, einen Nachtheil, den jeder praktische Apotheker kennt und der schon deshalb den nach der jetzigen Vorschrift der Pharmakopöe bereiteten Extracten vor den mit Hülfe der Luftpumpe eingedickten einen Vorzug ertheilt, welcher Vorzug aber dadurch erst recht hervortritt, dass bei der auf Geiger's Untersuchungen gegründeten Bereitung unserer Pharmakopöen die narkotischen Extracte nicht blos des Eiweissstoffes entbehren, sondern dass sie das mit Weingeist aus den Rückständen des Auspressens Ausgezogene, noch zugesetzt erhalten, welches letztere mehr Wirksames enthält als der blos durch Auspressen der Pflanzen erhaltene Saft. Wäre man nun auch im Stande, mit Hülfe der Luftpumpe so viel ausgepresste Pflanzensäfte einzudicken, als consumirt würden, und verdürben diese Extracte auch nicht, so ist es doch wohl aus dem Angeführten hinlänglich bewiesen, dass der Arzneischatz dadurch keine Vermehrung erhalten hat, die der leidenden Menschheit etwas nützen könnte. *(Casper's Wochenschr. für die ges. Heilkunde* 1843. *No.* 16.*)*

Ueber das Verhalten des Moschus zu Goldschwefel, Kermes, Ammoniak u. s. w., von Wimmer.

Schon Geiger bemerkt, dass Goldschwefel den Geruch des Moschus zerstöre, Kermes denselben zwiebelartig mache. Diese Angabe veranlasste den Verf. zu folgenden Versuchen:

Einen halben Gran von dem besten tunquinischen Moschus, (der erst kurze Zeit vorher aus einem sehr ansehnlichen Moschusbeutel geleert war) rieb W., um diesen möglichst fein zu vertheilen, mit fünf Gran weissen Zucker ab und setzte hierauf 10 Gran Goldschwefel hinzu, worauf er das gutgemengte Pulver in ein wohl verstopftes und bezeichnetes Glas brachte. — Schon bei dem Zusammenreiben obigen Gemenges verminderte sich der vorher sehr starke Bisamgeruch ungemein, und nach Verlauf von ungefähr 4 Stunden konnte man nicht den mindesten Geruch mehr wahrnehmen. W. wiederholte diesen Versuch und erhielt wieder genau dasselbe Resultat.

Digitized by Google

Aus früheren Erfahrungen wissend, dass Salmiakgeist den Geruch des Moschus ungemein erhöhe, brachte W. eine kleine Probe obigen geruchlosen Gemenges in ein Uhrgläschen und befeuchtete es mittels eines Glasstäbchens mit Salmiakgeist. Augenblicklich entwickelte sich wieder der Moschusgeruch mit ganzer Intensität und verblieb auch dann noch, als das wieder völlig trocken gewordene Pulver lange Zeit der atmosphärischen Luft ausgesetzt blieb. Eine zweite kleine Quantität von obigem geruchlosen Gemenge versetzte W. mit Aetzkalilauge. Unter rascher Zersetzung des Goldschwefels entwickelte sich nun anfangs etwas Aetzammoniak und später verblieb ein schwacher, eigenthümlich moderartiger, von dem Moschusgeruche aber ganz verschiedener Geruch. Setzte man nun einigen Tropfen dieses Gemenges Aetzammoniak hinzu, so war der Moschusgeruch wieder vollkommen hergestellt.

Einer dritten Probe obigen Gemenges mit *Sulphur aurat.* setzte W. sehr concentrirte syrupdicke Phosphorsäure hinzu. Anfangs konnte er keinen Geruch bemerken, aber bald entwickelte sich wieder ein moderartiger, jedoch nicht unangenehmer Geruch, der sich auf Zusatz von Aetzammoniak sogleich wieder in einen rein moschusartigen verwandelte.

Ganz auf dieselbe Weise, wie bei Goldschwefel, machte W. nun auch ein Gemenge von Moschus mit *Kermes minerale*, und wirklich modificirte sich der Geruch des Moschus sehr. Mit Aetzammoniak konnte man wieder den reinen Moschusgeruch herstellen. Aehnliche Gemenge mit *Antimonium crudum*, *Regulus Antimonii*, *Flor. Sulphur.*, *Lac. Sulphur.* und *Auripigment. nativ.* behielten auch noch nach längerer Zeit ihren reinen Moschusgeruch.

Man unterwarf nun 1 Gran Moschus mit 3 Drachmen destillirten Wassers einer vorsichtigen Destillation im Sandbade. Das erhaltene, etwas über 2 Drachmen wiegende Destillat war vollkommen wasserhell und farblos, und besass einen ausgezeichnet starken, reinen Moschusgeruch, und nur geringen faden Geschmack.

Es reagirte weder sauer noch alkalisch und verhielt sich gegen Reagentien wie destillirtes Wasser*. Einer kleinen Probe dieses Destillats setzte man nun Aetzkali hinzu; augenblicklich modificirte sich wieder der Moschusgeruch in einen eigenthümlich moderartigen, der aber durch Zusatz von Aetzammoniak wieder ganz rein moschusartig wurde. Einer andern Probe von obigem Destillate setzte man einige Tropfen nur wenig verdünnter Schwefelsäure hinzu, wodurch man dasselbe Resultat wie oben bei Phosphorsäure erhielt.

Da die Wirkung des Moschus auf den menschlichen Organismus durch den Goldschwefel wohl schwerlich aufgehoben werden möchte, und da der Bisamgeruch für manche Personen unerträglich ist, so wäre hiermit dem Arzte auch ein Mittel an die Hand gegeben, Moschus zu ordiniren, ohne dass die Patienten von Moschusgeruch be-

* Das Resultat möchte wohl anders ausfallen, wenn man mehr Moschus der Destillation unterwirft.

Digitized by Google

lästiget würden. Sollte aber die Güte des in einem solchen geruchlosen Gemenge mit Goldschwefel sich befindlichen Moschus in Zweifel gezogen werden, so könnte man sich durch ein Paar Tropfen Salmiakgeist sehr leicht zur Genüge überzeugen. *(B. R. XXIX. p. 50—56.)*

Alkoholgehalt einiger Weine und Biere, nach Christison.

Die Prüfung der Flüssigkeiten geschah auf die Weise, dass der Wein nahe bis zur Trocke abdestillirt wurde, welches mit völliger Vermeidung des Anbrennens geschehen konnte. Aus dem spec. Gew. des Destillats wurde dann der Alkoholgehalt berechnet. Folgende sind die von ihm erhaltenen Resultate:

Weinsorten.	Wasserfreier Alkohol in Procenten
Portwein, schwacher	14,97
— Mittel von 7 Weinen	16,20
— starker	17,10
— weisser	14,97
Sherry, schwacher	13,98
— Mittel von 13 älteren Sorten	15,37
— starker	16,17
— Mittel von 9, in Ostindien aufbewahrten Sorten	14,72
Madre da Xéres	16,90
Madeira, lange in ostindischen Kellern aufbewahrt, starker	16,90
— — — — — schwacher	14,09
Teneriffa, lange in Calcutta eingekellert	13,64
Cercial	15,15
Lisbonne sec	16,14
Ammontillado	12,63
Claret, von 1811	7,72
Chateau Latour von 1815	7,78
Rosan, 1825	7,61
Claret ordin., beste Sorte	8,99
Rivesaltes	9,31
Malmsey	12,86
Rüdesheimer, beste Sorte	8,40
— gewöhnliche Sorte	6,90
Hambacher, beste Sorte	7,35
Edinburger Ale, vor dem Abziehen	5,70
— — nach zweijährigem Liegen in Bouteillen	6,06
Porter, nach viermonatlicher Aufbewahrung	5,36

Digitized by Google

Im Allgemeinen zeigt es sich, dass der Handelswerth der Weine nicht mit ihrem Gehalte an Alkohol im Verhältnisse steht. Die Meinung, dass die Weine durch Lagern an Alkoholgehalt gewinnen, ist richtig, aber nur bis zu einer gewissen Zeit, nach welcher der Alkoholgehalt allmälig anfängt, wieder abzunehmen, und von diesem Zeitpunkte an gewinnt der Wein nicht mehr an Werth durch Verwahrung, wenn er sich dabei auch lange erhalten lässt. *(Jahresber. XXI. pag.* 393—395.)

Chemische Untersuchungen des *Fucus amylaceus*, v. Bley und Riegel.

Der *Fucus amylaceus* ist auch von den beiden Genannten chemisch untersucht worden, und zwar nach den gewöhnlichen Methoden. Bley fand in 1000 Theilen: 185 Wasser, 175 Fett, 24,5 desgleichen (beide mit Farbstoffen verunreinigt) 0,5 Flechtensäure (d. h. nämlich sauer reagirende kleine Nadeln, welche Erd- und Metallsalze fällten, und aus der wässrigen Lösung anschossen, welche man erhielt, als das alkoholische Extract zu Abscheidung der Fette mit heissem Wasser behandelt wurde), 12 Gummi, 9 Eiweiss, 2 Chlorcalcium, 17,2 Chlornatrium, 375 Pectin mit gallerts. Salzen und Stärkespuren, 38,5 Flechtenstärke, 160,8 Faserstoff. Die Asche des letztern enthielt Kochsalz, schwefels. Kalk und schwefels. Magnesia, kohlens. Kalk und Magnesia, Eisenoxyd, Kieselerde und jodsaure Salze (?; die Gegenwart des Jods in dieser Gestalt ist dadurch wohl noch nicht erwiesen, dass die Asche mit Schwefels. Jod entwickelt und mit salpetersaurem Silber Jodsilber giebt).

Riegel fand in 1000 Th. 785 in W. lösliche Gelatine, 60 Stärke, 121 stärkeartiges Skelett, 6,3 Harz, 18,5 Chlornatrium, 5,4 Chlormagnesium, 3,8 schwefels. Natron. Beim Verbrennen des Skeletts blieb eine Asche, die schwefelsaure Kalkerde, phosphorsaure Kalkerde und Magnesia enthielt. Die Angabe, dass der *Fucus amylaceus* kein schwefelsaures Natron enthalte, wird durch Riegel's Versuche widerlegt. Zu Aufsuchung des Jods wurde eine grössere Quantität zu Asche verbrannt, dieselbe gehörig ausgelaugt, und die erhaltene Salzmasse nach den gebräuchlichen Methoden auf Jod untersucht; in 2 Versuchen fielen die Resultate negativ aus. Man verbrannte eine neue Quantität (2 *U.*) des Fucus zu Asche, und es gelang, mittels des Verfahrens von Kastner und Berzelius, Spuren von Jod in derselben aufzufinden. Die Erschöpfung des Vorrathes erlaubte Riegel keine weiteren, die Quantität des Jods bestimmenden Versuche*.

---

* In Beziehung auf die von Herrn Dr. Riegel gemachten Erfahrungen, muss ich bemerken, dass es mir ebenfalls nicht gelungen ist, Jod oder irgend eine Verbindung desselben in der Kohle oder Asche von *Fucus amylaceus* nach-

Digitized by Google

Gelatinöse Substanz: Wird die Alge mit Wasser gekocht, und das Decoct heiss filtrirt, so erstarrt es beim Erkalten zu einer klaren durchsichtigen Gallerte; bei der Behandlung mit hinreichendem kalten Wasser schwillt sie darin auf und ein verhältnissmässig geringer Antheil dieses Bestandtheils wird davon aufgenommen. Die Auflösung in kaltem Wasser ist schwach gelblich und scheidet, auf Zusatz von Alkohol, eine gelatinöse Substanz aus in farblosen, durchscheinenden Klumpen, die beim Trocknen eine bräunliche Farbe annehmen, ihre Durchsichtigkeit aber beibehalten. Im trocknen Zustande bildet sie eine elastische, vom glatten Gefässe sich leicht ablösende und aufrollende Substanz; die bräunliche Farbe kann ihr grossentheils durch Behandlung mit Thierkohle entzogen werden. Sie ist geruch- und geschmacklos, schwillt in kaltem Wasser auf, und ist theilweise darin löslich; in kochendem Wasser scheint sie in allen Verhältnissen auflöslich zu sein, die Lösung erstarrt beim Erkalten zu einer klaren durchsichtigen Gallerte, selbst bei einem Gehalte von nicht mehr als 2%. Von Alkohol und Aether wird diese Substanz nicht aufgelöst, obgleich sie darin etwas aufquillt. Säuren und Chlorwasser lösen sie auf, die Auflösung, wenn nicht sehr concentrirt, wird nicht von Alkohol gefällt, was eine Veränderung anzeigt; Chlorwasserstoffs. scheint hiervon eine Ausnahme zu machen. Von Aetzkali- und Aetznatronlauge wird sie langsam auflöslich, aus der Auflösung wird sie durch Säuren gefällt. Die Auflösung der kohlensauren Alkalien, so wie Kalkwasser lösen nichts davon auf, ein geringes Aufquellen in diesen Flüssigkeiten ist zu bemerken. Die klare Lösung in Wasser wird von basischem Bleiacetat in gelatinösen Klumpen gefällt, Eisenchlorid erzeugt darin einen geringen blassgelben Niederschlag, Jodtinctur schmutzigbraune Flocken, salpetersaures Quecksilberoxydul schwache Trübung, Quecksilberchlorid reichliche weisse Flocken. Neutrales Bleiacetat, schwefelsaures Kupfer, Galläpfelinfusion und salpetersaures Silber verändern sie nicht. Bei der trocknen Destillation liefert sie saure Producte, durch Zusatz von Kali werden sie jedoch ammoniakalisch. Aus Obigem geht hervor, dass diese Substanz eine grosse Uebereinstimmung mit der von Herberger in dem *Lichen Caraghcen* aufgefundenen gallertartigen Substanz zeigt, und wesentlich von der von Mulder in den essbaren Vogelnestern aufgefundenen eigenthümlichen Substanz, Neossin genannt, abweicht. Dadurch wird die Behauptung, dass die essbaren Vogelnester grösstentheils aus dem *Fucus amylaceus* bestehen sollen, gewissermaassen zweifelhaft gemacht.

Harz: dieses besteht aus zwei Harzen, wovon das eine Alphaharz, in Aether löslich, das andere, Betaharz, in Aether unlöslich ist. Die alkoholische Lösung des erstern wird von einer alkoholischen Lösung des neutralen essigsauren Bleis weiss gefällt, von salpetersau-

---

zuweisen; eben so wenig konnte irgend eine Spur Brom aufgefunden werden. Die von mir untersuchte Asche zeigte sich besonders reich an Kalksalzen.

Anm. des Hrn. Dr. Winckler.

Digitized by Google

rem Silber schwach getrübt; schwefelsaures Kupfer bildet einen blassgrünen Niederschlag. Das zweite wird von neutralem essigsaurem Blei bräunlichgelb gefällt; beide scheinen elektronegativer Natur zu sein. *(Jahrb. für pract. Chem. VI. p. 1—10.)*

Weitere Untersuchungen über *Paris quadrifolia*, v. Walz.

Im Centralbl. 1841. pag. 690 haben wir die vom Verf. mit den Blättern der *Paris quadrifolia* angestellte Untersuchung mitgetheilt. Der Verf. hat nun auch die Wurzel, die Samenkapsel und die Samen der Pflanze mittels eines gleichen, von ähnlichen Erscheinungen begleiteten Verfahrens untersucht. Er fand in der Wurzel ausser Paridin (der smilacinähnliche Stoff), noch Asparagin, ein eignes Fett, Chlorophyll, dieselben Harze, wie in den Blättern, viel Stärke, Gummi, Schleimzucker, Pectin, Holzfaser, Phosphors., Citronensäure, Aepfels., Kalk, Magnesia, Kali. — Die Samenkapsel enthielt einen violetten Farbstoff, Paridin, Spuren von Asparagin und fettem Oele, Weichharz, Stärke, Schleimzucker, Gummi, Pectin u. dieselben Salze, wie die Wurzel. Der Same enthielt fettes Oel, Paridin, Asparagin, Spuren von Chlorophyll, die überall aufgefundenen Harze, Stärke, Gummi, Schleimzucker, Pectin und dieselben Salze, wie die anderen Pflanzentheile. — Das Paridin wurde aus den heissen alkoholischen Auszügen dargestellt, nachdem man durch Bleizucker Harz und organische Säuren, durch Bleiessig die Asparaginsäure und das Gummi ausgefällt hatte. Es krystallisirte schon durch Abdestilliren des Weingeistes, wurde durch Umkrystallisiren, Behandlung mit Thierkohle, dann mit absolutem Alkohol und zuletzt mit Aether gereinigt u. entfärbt.

Ueber die Eigenschaften einiger der merkwürdigsten Bestandtheile der *Paris* wird noch Folgendes mitgetheilt:

Der violette Farbstoff der Samenkapsel ist dunkelviolett, von glänzendem Bruche, zerreiblich, wenig in W., gar nicht in Aether, gut in Weingeist löslich, wird durch Säuren roth, durch Alkalien dunkelblau, schmilzt und verbrennt in der Hitze, fällt Erden und Metalloxyde. Man erhält ihn am besten durch Fällen der kaltbereiteten weingeistigen Tinctur mit Bleizucker, Zersetzen des Niederschlags mit Schwefelwasserstoff und Ausziehen des Schwefelbleis durch Weingeist.

Was früher bei Untersuchung der Wurzel als ein eigenthümliches Fett beschrieben wurde, fand sich, bei näherer, genauerer Prüfung, zusammengesetzt aus dem in den Samen aufgefundenen fetten Oele, etwas kratzendem Harze und Paridin. — Bei späterer Arbeit erhielt man eine grössere Partie des erwähnten Fettes auf die Weise, dass man die mit Wasser u. gewöhnlichem Weingeist erschöpfte Wurzel vermittelst Aethers auszog. — Das, durch Behandeln mit kaltem Weingeist von 0,850 spec. Gewicht von Harz und Paridin befreite Oel zeigte folgende Eigenschaften:

Digitized by Google

Es besitzt eine goldgelbe, wenig ins Grünliche spielende Farbe, ist von mildem Geschmacke und eigenthümlichem, an Buttersäure erinnerndem Geruche, trocknet an der Luft nicht aus, und besitzt ein spec. Gew. von 0,935. — In gewöhnlichem Weingeiste ist es unlöslich, eben so in kaltem absolutem Alkohol; löslich dagegen in 6—8 Theilen kochenden, absoluten Alkohols, fällt aber nach dem Erkalten zum grössten Theile wieder heraus; in gewöhnlichem und absolutem Aether löst es sich sehr leicht. — Aus dem Samen erhält man es ebenfalls von grüner Farbe; es ist hier durch wenig Chlorophyll gefärbt, welches sich durch öfteres Behandeln mit Weingeist ziemlich leicht entfernen lässt. — Noch über dem Gefrierpunkte des Wassers erstarrt es zu einer gelblichweissen Masse. — Mit Ammoniak bildet es ein dickflüssiges Liniment; mit den Oxyden der reinen Alkalimetalle eine farblose Seife, die mit Kali schmierig, mit Natron dagegen so fest, wie die medicinische ist; beim Scheiden mit Säuren erhält man eine fast farblose Oelsäure, die jedoch ziemlich leicht erstarrt. — Weitere Versuche mit diesem Oele muss sich Walz auf später vorbehalten, da durch die angeführten der ganze Vorrath verbraucht wurde.

Paridin. Hat man, wie bereits früher mitgetheilt wurde, das Kraut mit essigsaurem Wasser erschöpft, und hierauf mit Alkohol ausgezogen, alsdann dem weingeistigen Extracte das Chlorophyll u. Weichharz durch Aether entzogen, so digerirt man den Rückstand mit Weingeist von 0,920 und reiner Thierkohle längere Zeit, filtrirt heiss, und lässt erkalten. — Hierbei ereignet es sich fast immer, dass nach dem Erkalten die ganze Flüssigkeit zu einer gallertartigen Masse erstarrt, aus der man weder durch Filtration noch durch verschiedene andere versuchte Methoden das Paridin scheiden kann. — Ist dieser Fall eingetreten, so destillire man den Weingeist so weit als möglich ab, und verdampfe das Ganze im Wasserbade zur Trockne. Jetzt löse man die trockne Masse in 16—20 Theilen destillirten Wassers auf, und überlasse sie einige Zeit sich selbst. — Nach mehreren Stunden scheidet sich das Paridin in feinen atlasglänzenden Krystallen ab, die sich durch Absetzen und Filtriren von aller Flüssigkeit befreien lassen. — Nach dem Trocknen stellt das auf diese Weise erhaltene Paridin eine ganz weisse zusammenhängende Masse von Atlasglanz dar. In Aether fast unlöslich; in kaltem Alkohol von 94% lösen sich etwa 2%. In gewöhnlichem Alkohol lösen sich fast 6%, in Wasser dagegen nur 1½%.

Beim Uebergiessen des reinen Paridins mit concentrirter Schwefelsäure färbt es sich anfangs gelb und löst sich später mit schöner blutrother Farbe auf. Durch Verdünnen mit Wasser fällt es wieder, wie es scheint, unverändert heraus. Verdünnte Schwefelsäure färbt es nur schwach gelblich, beim Erhitzen wird es, nachdem die Säure concentrirter geworden, ebenfalls roth. Lässt man längere Zeit in der Hitze die Säure darauf einwirken, so wird das Paridin zerstört, es scheidet sich Kohle ab unter Entwicklung von schwefliger Säure. Salpetersäure von 1,540 spec. Gew. löst es schnell zu einer gelben

Digitized by Google

Flüssigkeit auf, aus der sich beim Verdünnen mit Wasser nichts abscheidet. Salpetersäure von 1,224 spec. Gew, äusserte in der Kälte nur schwache Wirkung, dagegen in der Hitze wirkte es auflösend und später zerstörend. Salzsäure von 1,164 spec. Gewicht löst es ebenfalls auf ohne Farbenveränderung. Phosphorsäure von 1,360 spec. Gewicht wirkt der Schwefelsäure ähnlich, sie erzeugt rothe Färbung. Essigsäure wirkt lösend. Aetzende Alkalien wirken in der Hitze zerstörend darauf ein.

Zur Ermittelung der elementaren Zusammensetzung dieses Stoffes verdankt W. Herrn L. Gmelin in Heidelberg folgende Ergebnisse:

	Lufttrocknes Paridin.		Bei 100° C. getrocknetes Paridin.				
C	51,01	51,09	55,97	55,51	6 = 450,0	55,4
H	7,67	8,02	7,38	7,76	10 = 62,5	7,7
O	41,32	40,89	37,15	36,75	3 = 300,0	36,9
	100.	100.	100.	100.	812,5	100,0

Gmelin setzt in die absolute Richtigkeit dieser Formel einige Zweifel wegen des Gehalts an Fuselöl, das untersuchte Paridin war nämlich mit fuselhaltigem Weingeist bereitet und es bindet das Fuselöl sehr fest.

Der Verf. hat später einige Analysen mit ganz reinem, durch Bleioxyd keinen Fuselgeruch mehr entwickelnden Paridin angestellt und fand:

	Bei 100° C.			Bei 25° C.
C	55,132	14 = 1050,0	55,26	52,173
H	7,893	24 = 150,0	7,89	8,707
O	36,975	7 = 700,0	36,85	39,820
	100,000	1900,0	100,00	100,000

Das trockne Paridin scheint also = C_{14} H_{24} O_7 zu sein, und das Wasser im lufttrocknen 1 Atom zu betragen.

Eine durch Gallustinctur fällbare eigenthümliche Substanz der *Paris* ist gelblich, glänzend, brüchig, in der Hitze unter thierischem Geruche schmelzbar und mit Zurücklassung poröser Kohle verbrennlich, von bitterem, ekelhaft kratzendem Geschmacke, in Aether fast gar nicht, in W. und Weingeist leicht löslich; nicht krystallisirbar. *(Jahrb. f. prakt. Pharm. V. p. 284—291. u. VI. p. 10—15.)*

Untersuchung der *Convallaria multiflora*, von Walz.

Das Kraut mit den Stengeln lieferte folgende Bestandtheile: Asparagin, Schleimzucker, Stärkmehl, Gummi, Pflanzenleim, durch Gerbstoff fällbar, eigenthümliche, durch Gerbstoff fällbare Substanz (stickstoffhaltig), ein gelbliches Harz von kratzendem Geschmacke,

Digitized by Google

Pectin, Aepfelsäure, Citronensäure, Salzsäure (sehr wenig), Phosphorsäure, Kali, Magnesia, Kalk, Thonerde. Interessant ist das Vorkommen der nicht unbedeutenden Menge an Säuren und Basen im Kraute und den Stengeln, während sie in der Wurzel fast ganz fehlen.

Durch Ausziehen des gepulverten Krautes mit den Stengeln vermittelst Wassers in der Real'schen Presse erhält man eine schwach braun gefärbte Flüssigkeit von fade süssem, etwas kratzendem Geschmacke. Bleizucker erzeugt darin einen Niederschlag von gelber Farbe, der nach der Zersetzung eine fast farblose Flüssigkeit liefert, die sich zusammengesetzt fand aus Phosphorsäure, Spuren von Salzsäure, Citronen- und Aepfelsäure, ferner aus etwas des durch Gallus fällbaren Stoffes, Pflanzenleim, etwas Gummi und Spuren des erwähnten Harzes.

Durch Bleiessig wird in der vom Bleizuckerniederschlage abfiltrirten Flüssigkeit ein starker gelblicher Niederschlag erzeugt, in dem sich nach der Zersetzung finden liess: Gummi, etwas Harz, stickstoffhaltige Substanz, Spuren von Asparagin, letzteres wahrscheinlich dem Niederschlage anhängend. Nachdem nun die Flüssigkeit vermittelst Hydrothionsäure vom vorhandenen Bleioxyde getrennt worden war, wurde sie mit Ammoniak genau neutralisirt und im Wasserbade zur Trockne verdampft. Es blieb ein braunes Extract von süssem, hintennach bitter kratzendem Geschmacke, und starkem Geruche nach Bienenhonig. Aether, damit längere Zeit in Berührung, und dann bis zum Sieden erhitzt, färbte sich schwach weingelb und hatte demselben nur gelbes Harz von kratzendem Geschmacke entzogen.

Mit wenig absolutem Alkohol mischte sich das in Aether unlösliche Extract zu einer braunen klaren Flüssigkeit, in der jedoch bei Zusatz von mehr Alkohol eine starke Trübung entstand. Der Niederschlag setzte sich bald zu Boden und verwandelte sich in eine braune schmierige Masse von eigenthümlichem stark kratzendem und ekelhaft bitterm Geschmacke. In Weingeist war diese Masse unlöslich, löste sich dagegen sehr leicht und vollständig in Wasser. Alle in Anwendung gebrachten Reagentien zeigten keine Reaction, ausgenommen frisch bereitetes Galläpfelinfusum; dieses erzeugte starken flockigen Niederschlag. Es wurde alles gefällt, der Niederschlag abfiltrirt und weiter untersucht; er bestand aus Pflanzenleim und stickstoffhaltiger Substanz. Nachdem aus der vom Gallusniederschlage abfiltrirten Flüssigkeit aller Gerbstoff entfernt war, enthielt sie noch Asparagin, Spuren von Gummi und Schleimzucker, nebst einigen essigsauren Salzen.

Destillirt man von der alkoholigen Tinctur den Weingeist ab und lässt erkalten, so scheiden sich nach kurzer Zeit sehr feine Nadeln von Asparagin aus. Das Ganze wurde jetzt mit gereinigter Thierkohle behandelt, wodurch sich die dunkle braunrothe Farbe in eine weingelbe verwandelte, zugleich war aller kratzende und bittere Geschmack der Flüssigkeit verschwunden und Gallusinfusum gab nur noch geringe Trübung. Beim langsamen Verdunsten schieden sich wenig Krystalle von undeutlicher Form ab, später fielen gelbliche Flocken

Digitized by Google

zu Boden. Diese Flocken waren, bei weiterer Prüfung, Asparagin mit etwas Harz, stickstoffhaltiger Substanz und Spuren essigsaurer Salze untermischt. In der Flüssigkeit war noch enthalten: Schleimzucker, Kali, Kalk, Magnesia und Thonerde in Form von essigsauren Salzen, so wie eine geringe Menge der stickstoffhaltigen Materie. — Alkohol entzog der Kohle die stickstoffhaltige, bitter-kratzende Substanz wieder, und so wurde sie in möglichster Reinheit, aber nicht farblos erhalten.

Nach dem Ausziehen des Krautes mit Wasser wurde es jetzt mit Weingeist in der Real'schen Presse so lange behandelt, als noch lösliche Theile aufgenommen wurden. — In sämmtlichen Tincturen brachte kein Reagens Trübung hervor, der Weingeist wurde abdestillirt, und der Rückstand sehr vorsichtig verdampft; es schieden sich bald viele grüne Flocken ab, die auf einem Filter gesammelt wurden und sich bei genauer Untersuchung aus Chlorophyll mit wenig Harz zusammengesetzt zeigten. Das Filtrat zur Extractdicke verdampft, trat an Aether noch wenig Chlorophyll und Harz ab. Der mit Aether gewaschene Theil löste sich nur zum Theil in absolutem Alkohol; dieser nahm Harz, Pflanzenleim und besonders stickstoffhaltige Substanz auf. — Beim Behandeln des alkoholigen Extracts mit Wasser schied sich das Harz rein aus. Die Lösung war durch Gallusinfusum ganz in weisslichen Flocken fällbar. Aether entzog dem bereits durch W. und Weingeist erschöpften Kraute nur noch Spuren von Chlorophyll und Harz. Ein Theil des Krautrückstandes, mit Essigsäure behandelt, trat an diese noch ab: Pflanzeneiweiss, etwas Harz, Kalk, Magnesia und Thonerde. Aetzkali entzog vorzüglich Pectin und liess viele Faser zurück, die nach dem Verbrennen sehr wenig Asche gab, welche aus salzsauren, phosphorsauren und kohlensauren Salzen bestand.

In der getrockneten Wurzel wurden folgende Bestandtheile gefunden: Asparagin, Pflanzenleim, stickstoffhaltige Substanz, gelbes Harz von kratzendem Geschmacke, als Hauptbestandtheile Schleimzukker und Stärkmehl, dann von Pectin, Aepfelsäure, Citronensäure, Salzsäure, Phosphorsäure, Kali, Magnesia, Kalk und Thonerde sehr wenig.

Es ist kaum möglich, die gepulverte Wurzel mit Wasser auszuziehen. Das Ganze quillt zu einem schleimig zähen Magma auf, woraus sich nicht einmal durch vorsichtiges Pressen die Flüssigkeit scheiden lässt.

Aus diesem Grunde wurde die Wurzel mit Weingeist von 0,854 so lange in der Real'schen Presse behandelt, als sich etwas zu lösen schien. — Die geistige Tinctur besass sehr süssen, hintennach etwas ekelhaft bitter kratzenden Geschmack, verhielt sich aber, mit Ausnahme des Gerbstoffes, gegen alle Reagentien indifferent. Nachdem der Alkohol abdestillirt war, blieb eine zähe syrupartige Masse zurück; diese löste sich in absolutem Alkohol nur zum Theile unter Rücklassung von reinem Schleimzucker in sehr bedeutender Menge (die quantitative Bestimmung folgt später), von Spuren verschiedener Salze und Asparagins. Die vom Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit enthielt noch Asparagin, etwas Gummi, Schleim und Schleimzucker nebst Spuren

Digitized by Google

von Salzen, als Kali, Kalk, Magnesia u. s. w. — Die durch Weingeist erschöpfte Wurzel wurde jetzt mit Wasser auszuziehen versucht, dieses war jedoch in der Real'schen Presse nicht möglich. — Mit 20 bis 30 Theilen Wassers erweichte sich der Rückstand zu einer dicken Masse, die sich in lange Fäden ziehen liess. Durch langsames und öfteres Pressen konnte die Flüssigkeit von dem Ungelösten getrennt werden. Sie besass einen faden, süssen Geschmack, der hintennach bitter und kratzend war, jedoch in weit geringerem Grade, als der geistige Auszug.

Nähere Beschreibung des bitter kratzenden Stoffes. Er stellt eine gelbliche Masse dar, ist leicht zerreiblich, löst sich schwer in Aether, dagegen leicht in Alkohol und Wasser, schmeckt ekelhaft kratzend und bitter, und wird nur durch Gallustinctur (besser durch ein wässriges Galläpfelinfusum) aus seiner Lösung in gelblichen Flocken gefällt. Beim Erhitzen schmilzt er nur unvollständig, bläht sich später stark auf, entwickelt erstickende Dämpfe, verbrennt mit russender Flamme, und hinterlässt eine sehr poröse Kohle. (*Jahrb. der prakt. Pharm. VI. p.* 15—21.)

Kleinere Mittheilungen.

Eisengrünender und eisenbläuender Gerbstoff. Cavallius hat gefunden, dass die eisengrünenden Gerbsäuren mit essigsaurem Eisenoxyd blaue Verbindungen geben und dass ihre grüne Eisenverbindung auch durch richtigen Zusatz von essigs. Bleioxyd u. selbst durch vielen Leim blau wird. Eine Verbindung eisengrünender Gerbsäure mit Bleioxyd wird durch schwefels. Eisenoxyd blau. Eine eisengrünende Gerbsäure wird, in W. gelöst, und mit Eisenspänen vermischt, nach einiger Zeit der Berührung mit Luft blau. Diese, auf die eine oder andere Weise hervorgerufene blaue Farbe geht durch zugesetzte Essigsäure in Grün über. Wird Eichengerbsäure mit Essigsäure vermischt, so reagirt sie mit schwefels. Eisenoxyd grün. Wird die Essigsäure mit einer Basis gesättigt, so kommt die blaue Farbe wieder hervor. Hieraus folgt also, dass die schwarze oder grüne Reaction kein unbedingt zuverlässiges Kennzeichen der Art der Gerbsäure ist. Cavallius hebt hervor, dass Basen die Eisenoxyd-Verbindungen schwarz oder blau, und dass Säuren die schwarzen grün machen. (*Jahresber. XXI. p.* 275.)

Analyse eines natürlichen Natrons aus Ungarn, von Cerutti in Kamburg. Die analysirte Salzmasse wittert auf dem Boden des Pfarrhofes zu Kis-Körös continuirlich aus, ist trocken, weissgrau, besteht aus einem Gemenge krystallinischer Salztheile mit erdigen Theilen, schmeckt und reagirt stark alkalisch, braust mit Säuren und giebt im Glühen eine weisse, bröckliche, in W. leichtlösliche Masse. Nach des Verf. Analyse enthält sie 20 p. c. kohlens. Natron, 10 schwefels. Natron, 5 Chlornatrium, 60 Kieselerde, 20 Thonerde, 15 Wasser. (*Originalmittheilung.*)

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Hirschfeld.

Digitized by Google

Pharmaceutisches

Central Blatt.

14. Juni 1843. № 27.

Redaction: *Dr.* A. Weinlig.

INHALT. Ueber die Darstellung von Baryum, Strontium u. Calcium, von HARE. — Apparat zur elektrischen Verbrennung von Kohlenstoff-, Phosphor- und Cyanverbindungen im Vacuo oder einer Wasserstoffatmosphäre, v. HARE. — Apparat zum Austrocknen organischer Substanzen, von SOUBEIRAN. — Verbesserung der Waschflasche, von Dr. A. MOBERG in Helsingfors. — Ueber die Farbe des Blutes, von SCHERER. — Wirkung des Alkohols und Aethers auf den Organismus, von C. G. MITSCHERLICH. — Stärkmehl der *Bryonia*, von RIEGEL. — Pflasterstreichmaschine, von HÉRENT. — DEROSNES Dampfapparat zum Eindicken der Extracte an freier Luft.

KL. MITTH. Verhalten der Molybdänsäure zur Schwefelsäure. — Gediegen Blei. — RIZET's *Unguentum epispasticum*. — Kupfervitriol als Aetzmittel. — Kohlensäurehaltiges Jodwasser von MIALHE.

Ueber die Darstellung von Baryum, Strontium, u. Calcium, von HARE.

Schon vor 12 Jahren hatte der Verf. die Bemerkung gemacht, dass, wenn man den Strom eines Deflagrators von 300 7″ hohen und 3″ breiten Platten mittels eines dicken und eines dünnen Platindrahtes durch Chlorcalciumlösung gehen lässt, in dem Falle, dass der dünne Draht die Cathode bildet, die Erhitzung der Drähte weit stärker ist, als wenn der dünne Draht die Anode ist, ja in ersterem Falle bis zu Schmelzung des Drahtes steigt. Die Anomalie erklärt sich am Ende nur durch Entwicklung von Calcium an der Cathode. Es wurde auch nach der bekannten Methode zu Erzeugung von Amalgamen der Erdmetalle durch einen Strom eines Deflagrators von 150 Plattenpaaren der obigen Grösse aus Chlorcalcium ein Calciumamalgam erhalten, welches aber bei Erhitzung an der Luft so wenig Kalk zurückliess, dass nur etwa $^1/_5$ p. c. Calcium im Quecksilber gewesen sein kann. — DAVY klagte bekanntlich schon über die grossen Schwierigkeiten der Darstellung der Alkalimetalle, und meinte insbesondere, dass es ihm wahrscheinlich nicht gelungen sei, Baryum und Strontium aus den Amalgamen rein und frei von Quecksilber darzustellen, wie schon die leichte Schmelzbarkeit derselben beweise. Auch der Verf. fand es bestätigt, dass man diese Metalle selbst in Naphthadämpfen nicht ohne Zersetzung erhitzen kann.

Dem Verf. ist es gelungen, die Schwierigkeiten der Darstellung

Digitized by Google

dieser Metalle durch einen Apparat zu überwinden, welcher in Fig. 1 auf Taf. I im Durchschnitte dargestellt ist. *A* und *B* sind zwei mit Hälsen versehene, umgekehrt im Abstande von $^1/_2''$ in einander gesteckte Glasglocken, deren Zwischenraum mit einer Kältemischung erfüllt ist. In der Glocke *B* steht aufrecht eine dritte *F*, durch deren Hals der lange Hals einer darin befindlichen Flasche *G* hervorragt. Das Gefäss *V* ist mit Eiswasser gefüllt, und nach Oeffnung der Hähne kann man aus demselben durch *H* nach *G* einen Strom solchen Wassers gelangen lassen, dessen Ueberfluss durch *T* abfliesst. Das Quecksilber im Gefässe *D* steht durch die Elektrode *E* mit dem negativen Pole eines Deflagrators in Verbindung, das Schälchen *L* durch *M* in gleicher Weise mit dem positiven. Aus *D* steigt ein Platinstab durch die mittels Pfropfen verschlossenen Hälse der Glocken *A* u. *B* in die Höhe und endigt sich in einer Quecksilberschicht auf dem Boden von *B*, auf welcher der Rand der Glocke *F* aufsitzt, jedoch so, dass durch einen über die untere Oeffnung gesperrten Ueberzug von Drell (*bed-ticking*) die unmittelbare Berührung verhütet wird. Von Platindraht № 14 ist andererseits eine flache Scheibe gewunden, welche den Körper der Flasche *G* trägt, während die Drahtenden aus der Glocke *F* herausgehen und sich in dem Drahte *H* vereinigen, welcher ebenfalls in das Quecksilber der Schale *L* taucht. In die Glocke *F* bringt man nun eine Auflösung von Chlorcalcium und einige Chlorcalciumkrystalle. Wird die Kette geschlossen, so geht der Strom offenbar aus dem Chlorcalcium durch die Zeugwand in das Quecksilber, es gelangen durch die Zwischenwand kleine Portionen von Chlorcalcium in Berührung mit dem Quecksilber, ohne dass jedoch jemals das einerseits entwickelte Chlorgas mit dem andererseits gebildeten Calciumamalgam in Berührung kommen kann.

Als Batterie wendet bekanntlich Hare nur seinen Deflagrator an, und namentlich des Vortheils wegen, der darin liege, dass man bei demselben den Strom nicht durch die Poldrähte, sondern durch Eintauchung der Platten schliesse; er empfiehlt auch, sich lieber mehrer getrennten Batterien, als einer einzigen, zu bedienen, um bei abwechselnder Wirkung derselben sie immer in dem Zustande erhalten zu können, wo die grösste Wirkung Statt findet. Diess ist besonders darum wichtig, weil die Electrolysirung des Chlorcalciums immer schwieriger wird, je mehr das Amalgam Calcium aufnimmt (angeblich, weil dann durch die Positivität des Calciums die negative Wirkung des Stroms aufgehoben werde), so dass es zwar sehr leicht ist, schon mit kleinen Batterien, so viel Calcium ins Quecksilber zu bringen, dass es sich an der Luft mit einer dünnen Kalkhaut überzieht, aber äusserst schwierig, mehr als $^1/_5$ p. c. Calcium im Quecksilber zu vereinigen. — Die neueren constanten Batterien dürften indess, bei den stundenlangen Strömen, auf die es hier ankommt, dem Zwecke mindestens eben so gut entsprechen, als der Deflagrator.

Da die Verwandtschaft zwischen den Erdmetallen und dem Chlor in der Hitze wächst, so wurde versucht, die Zersetzung durch künstliche Kälte in der angegebenen Art zu unterstützen.

Digitized by Google

Den Gang des Processes beurtheilt man nach der Chlorgasentwicklung in der Glocke *F*. Hört diese auf, so nimmt man das Amalgam heraus, trennt es durch einen Trichter von der Chlorcalciumlösung und unterwirft es unmittelbar der Destillation. Zu diesem Ende bringt man etwa 3000 Gran in einen eisernen Tiegel von der Fig. 2 im Durchschnitte dargestellten Einrichtung. Derselbe wird nämlich erstens mit einem Schälchen, in dem sich etwa ½ Drachme Caoutchin befindet, und dann mit einem Deckel lose bedeckt und darauf mittels eines Drahtes in das eiserne, aus zwei Theilen bestehende und mit einem dreissig Zoll langen und ¼″ weiten eisernen Rohre versehene Destillationsgefäss (in welches etwas Naphtha gegossen wird) eingehangen. In Fig. 3 sieht man, wie dieses Gefäss *A* in den an einem Gestelle verschiebbaren Schuh *B* eingesetzt und mittels Bügel und Schraube befestigt wird. *E* ist das Verbindungsrohr, welches in die gläserne, doppelt tubulirte Vorlage *F* mündet, mit deren anderer Tubulatur ein mit Chlorcalcium und Aetzkalk gefülltes Rohr *G* in Verbindung steht, das seinerseits wieder mit einem Entwicklungsapparate für Wasserstoffgas verbunden werden kann. Ehe alle Verbindungen geschlossen werden, wird die Luft aus dem ganzen Apparate durch Wasserstoffgas vertrieben, dann aber während der ganzen Destillation der Druck auf das Wasserstoffgas so regulirt, dass die Spannung im Destillationsgefässe etwas grösser ist, wodurch man jedenfalls das Eindringen auch der kleinsten Spur von Sauerstoffgas in den Apparat verhütet. — Man erhitzt nun den Apparat durch Kohlen so, dass die grösste Hitze immer an der Oberfläche der siedenden Quecksilbermasse Statt findet und demnach der Process ganz ruhig Statt findet. Zuerst destillirt das Caoutchin über, dann die Naphtha und zuletzt das Quecksilber; um die letzten Antheile des letztern zu entfernen, muss man bis zu heller Rothglühhitze steigen. Nach Beendigung der Destillation lässt man den Apparat erkalten, öffnet das Destillationsgefäss, nimmt den Tiegel heraus und giesst sogleich auf das am Boden des Tiegels festsitzende Metall etwas Naphtha.

Alle drei Metalle erscheinen als zusammengesinterte Pulver ohne metallisches Aussehen. Nur wenn das Quecksilber nicht ganz entfernt ist, hat die Textur etwas dem Arsenik Aehnliches. Sie sind sämmtlich schwerer als Schwefelsäure, spröde, nicht flüchtig, erst bei guter Rothglühhitze schmelzbar. In W. oder jeder wasserhaltigen Flüssigkeit oxydiren sie sich schnell, etwas langsamer, wenn sie vorher unter Naphtha gelegen haben; offenbar der darauf abgesetzten dünnen Harzschicht wegen, weshalb denn auch die Reaction im wasserhaltigen Aether am heftigsten ist.

Mittels fester, nach Mitchell erhaltener Kohlensäure brachte Hare eine Masse von Calciumamalgam zum Gefrieren und versuchte dann mechanisch durch Leder das Quecksilber vom Calcium zu trennen; es ging aber ein pulvriges Gemenge von Kalk und Quecksilber durch das Leder. — Der Verf. liess auch eine grössere Masse von Ammoniumamalgam gefrieren. Die feste und spröde Masse schwamm auf dem Quecksilber und schmolz allmälig unter Entwicklung der flüch-

Digitized by Google

tigen Theile. (*Americ. Journ. of Science and Arts. Vol. XL. p.* 293—303.)

Apparat zur elektrischen Verbrennung von Kohlenstoff-, Phosphor- und Cyanverbindungen im Vacuo oder einer Wasserstoffatmosphäre, von Hare.

Der hier zu beschreibende Apparat ist in Fig. 4 auf Taf. I dargestellt. Das feste Gestell trägt zunächst einen messingnen Cylinder *A*, welcher in einem Luftpumpenteller *B* endigt, mit 3 Hähnen *D D D* versehen ist und am Boden eine Stopfbüchse trägt, durch welche ein starker Kupferdraht hindurchgeht, welcher sich durch den Cylinder nach oben fortsetzt und über der Platte *B* in eine kleine Platte *C* endigt. Durch vier Schraubenbolzen und Querstücke kann auf dieser Platte ein Parallelepipedum von Kohle befestigt werden. Auf der Platte *B* steht luftdicht eine Glocke, deren Hals *D* durch eine Caoutchouckapsel und Stopfbüchse dergestalt geschlossen ist, dass auch hier ein Kupferdraht luftdicht von oben in die Glocke gehen kann, an dessen Ende durch eine Art von Zange ein konisches Kohlenstück *E* befestigt ist. Der obere Draht ist umgebogen und endigt in dem Quecksilber der Schale *F*; der untere Draht endigt ebenfalls in dem Quecksilber der Schale *G*, er wird durch den Hebel *H* bewegt und beide Drähte sind offenbar in einer gewissen Ausdehnung einer freien Auf- und Niederbewegung fähig, ohne dadurch ausser Berührung mit dem Quecksilber zu kommen. Beide Quecksilbergefässe stehen mit den Poldrähten eines Deflagrators in Verbindung. Die zu verbrennende Substanz wird auf das Parallelepipedum von Kohle gelegt und dann die Glocke aufgesetzt und mittels der aus der Zeichnung ersichtlichen beiden Stäbe und der darüber gelegten Scheibe befestigt. Durch die Hähne *D* wird die Verbindung mit einer Luftpumpe, einer Barometerprobe und einem sich selbst regulirenden Wasserstoffgasreservoir (oder einem mit irgend einem andern Gase gefüllten Behälter) hergestellt. Wie man hiernach den Apparat luftleer macht oder mit einem beliebigen Gase anfüllt, bedarf keiner Erläuterung. Mit diesem Apparate wurden unter anderen folgende Versuche dargestellt.

Cyancalcium, dadurch bereitet, dass man 1 Aeq. reinen Aetzkalk mit $1^1/_2$ Aeq. Quecksilbercyanid mengte und in einem Destillationsapparate, der, bis auf die Anwendung von Naphtha und Caoutchin, dem oben beschriebenen Apparate ganz glich, zur Weissglühhitze erhitzte und den Rückstand in trocknen Gefässen aufbewahrte, wurde auf die Kohle gelegt und der Strom zweier Deflagratoren, jeder zu 100 Paaren von 100 Quadratzoll wirkender Zinkfläche geschlossen, nachdem man die Glocke mit Wasserstoff gefüllt und den mit dem positiven Pole verbundenen Kohlekegel *E* von oben in Contact mit der Substanz gebracht hatte. Das Cyancalcium erwies sich als sehr guter Leiter und verbreitete ein äusserst glänzendes purpurrothes Licht. Als man nach einiger Zeit den Apparat erkalten liess und öffnete, fand man auf der Kohle kleine metallisch-glänzende Massen, welche

Digitized by Google

bei Befeuchtung einen ähnlichen Geruch entwickelten, wie Silicium-Kalium. Später überzeugte sich der Verf., dass die durch Erhitzung von Kalk mit Quecksilbercyanid erhaltene Verbindung Knallsäure oder einen ähnlichen Körper enthielt, denn ihre essigsaure Lösung gab mit salpetersaurem Quecksilber einen explodirenden N. Indessen zeigte auch eine durch Behandlung von Aetzkalk mit Cyangas in glühenden Porcellanröhren dargestellte Verbindung ebenfalls das obige Verhalten.

Sorgfältig bereitetes Phosphorcalcium (welches nach Thomson aber eine Verbindung von 1 At. phosphorsauren Kalk mit 2 At. Phosphorcalcium ist) ist ein guter Leiter. In dem beschriebenen Apparate der Wirkung des Stroms ausgesetzt, liess es so dichte Phosphordämpfe entweichen, dass die Glocke mit einer dem Phosphoroxyd ähnlichen Schicht sich überzog; es zog sich zusammen und verflüchtigte sich zuletzt z. Th. Auf der Kohle blieb ein leichtes Pulver zurück, welches in W. brauste und auf Porcellan gerieben kleine metallische Splitterchen zeigte, die sich an der Luft schnell oxydirten.

Einigemale wurde bemerkt, dass die Kohle des obern Kegels während des Versuchs zum Theil schmolz und in Kugeln herabtropfte. Diese Kugeln hatten Farbe u. Strich des Graphits, verhielten sich gegen Salzs., Salpetersäure und Königswasser ganz indifferent und waren nicht im geringsten magnetisch. Hier scheint also in der That ein Uebergang der Holzkohle durch Schmelzung in Graphit Statt gefunden zu haben. (*Americ. Journ. of Sc. and Arts. Vol. XL. pag.* 303—308.)

Apparat zum Austrocknen organischer Substanzen, von Soubeiran.

Dieser vom Verf. an der Stelle des Liebig'schen Apparates empfohlene Apparat, Fig. 5 auf Taf. I, besteht aus einem 22 Centim. langen, 12 Centim. breiten und 13 Centim. hohen kupfernen Kästchen, durch dessen ganze Länge 2 Cent. über dem Boden zwei vierseitige Röhren *tt* von 45 Millim. Breite und 17 Millim. Höhe hindurchgehen. Dieselben sind an beiden Enden offen, ragen an der einen Seite 5 Millim. über den Kasten hervor und endigen dort in eine 2 Centim. lange, 15 Millim. weite Tubulatur und am andern Ende *t' t'* bleiben sie in der ganzen Breite offen und ragen dort 16 Millim. über den Kasten hervor. Dieses Ende wird durch einen aufgepassten Deckel oder einen guten Kork verschlossen. An derselben Seite, dicht an der Aussenwand des Kastens mündet in jedes Rohr ein aufsteigendes plattes Rohr *cc* von gleicher Breite wie *t*, aber nur 5 Millim. Tiefe, welches nach oben in eine 2 Centim. lange und 18 Millim. im Lichten weite Tubulatur *ii* endigt. — Der Apparat wird auf einen kleinen Ofen gesetzt, durch *ii* mit den Lufttrocknungs- und Luftreinigungsapparaten verbunden, durch *oo* dagegen mittels gebogener Glasröhren mit den oberen Tubulaturen zweier geräumiger mit Wasser gefüllter Glasflaschen in Verbindung gesetzt, durch deren untere Tu-

Digitized by Google

bulaturen das Wasser mit einer durch Hähne zu regulirenden Geschwindigkeit ausfliessen kann. Die zu trocknenden Substanzen werden in flachen Blechgefässen durch *t' t'* in die Röhre *t t* eingeschoben. Der Kasten wird mit Wasser, mit Oel u. s. w. gefüllt, je nach der Temperatur, bei welcher man trocknen will. So lange die Luft noch Feuchtigkeit aufnimmt, condensirt sie in den mit *o* verbundenen Glasröhren Wasserdampf, den man durch einige Kohlen verjagt. Sobald durch Begiessung mit Aether in diesen Glasröhren keine Spur von Condensation mehr bewirkt wird, kann man die Substanz als vollkommen trocken ansehen. *(Journ. de Phys. et de Ch. Trois. Sér. I.* 1842. *Juin. p.* 502.*)*

Verbesserung der Waschflasche, von Dr. A. Moberg in Helsingfors.

Da die Glasröhren an der Waschflasche, durch welche das Wasser ausströmt und Luft dagegen eingelassen wird, nur an der Glasbläserlampe (?) verfertigt werden können, folglich nicht immer zu haben, ziemlich theuer und dazu noch selten mit gehöriger Sorgfalt gemacht sind, so ist dem Verf. eine Construction solcher Röhren, welche von Jedem leicht selbst gemacht werden können und ihrem Zwecke vollkommen entsprechen, nicht ganz werthlos erschienen.

Um diese Vortheile zu erreichen, hat man nur nöthig, statt einer, zwei Röhren, die eine von geringerem Caliber, um Luft in die Flasche einzulassen, die andere zum Ausfliessen des Wassers bestimmt, jede in eine besondere Oeffnung in den Kork einzusetzen. Jene wird aufwärts in Gestalt eines U gebogen, diese aber an dem freien Ende etwas ausgezogen und die Spitze aufwärts gebogen, wie die gewöhnliche Röhre der Waschflasche. Die ganze Einrichtung zeigt Figur 6, in welcher *A* den Kork, *B* die Luftröhre und *C* die Wasserröhre bezeichnet. Jene kann man, wie es die Bequemlichkeit erfordert, wenden, nur muss der äussere Theil derselben ein wenig höher als der innere aufgebogen werden, weil sonst von dem zurückfallenden Wasser bei jeder Luftblase eine Portion herausgeschleudert werden würde*.

Röhren von dieser Construction können immer mit der grössten Leichtigkeit regulirt werden. Die gewöhnlichen Röhren sind, wie gesagt, selten so gemacht, dass das Wasser beim Einsetzen in oder Aufheben aus dem Trichter nicht ausfliesse, was sehr unbequem ist. Wenn aber die Waschflasche mit 2 Röhren versehen ist, braucht man nur

---

* Neu ist diese Einrichtung nicht. Ich habe mich wenigstens — wenn ich nicht irre, nach Angabe des Herrn Dr. O. B. Kuehn — schon vor mehr als zehn Jahren einer im Wesentlichen ganz gleichen selbst gefertigten Vorrichtung zum Auswaschen bedient. W.

Digitized by Google

die Wasserröhre ein wenig einzuschieben oder auszuziehen, bis man gerade den Punkt erreicht, wo das W. aus der umgekehrten Flasche in freier Luft auszufliessen aufhört.

Diese Einrichtung führt noch andere Vortheile mit sich. Wenn eine mit gewöhnlicher Röhre versehene Waschflasche benutzt wird, kann man den Trichter mit einer Glasscheibe meist sehr unvollkommen und oft gar nicht bedecken, auch muss immer der Trichter unter die Flasche gesetzt werden, wodurch zuweilen etwas vom Träger der Flasche auf das Filter fällt und den Niederschlag verunreinigt. Diesem allen kann hier abgeholfen werden, wenn man die Wasserröhre nicht gerade herabgehen lässt, sondern erst seitwärts und dann schräg herabwärts beugt, so dass sie den Rand des Trichters berührt, wie Figur 7 zeigt. Der Trichter kann dann sehr gut mit einer gewöhnlichen Glasscheibe bedeckt werden. Man kann auch, wenn es Noth thut, zwei oder mehrere so gebogene Röhren in einen Kork einpassen und dadurch aus einer Flasche mehrere Filter auf einmal waschen; doch muss immer Achtung gegeben werden, dass alle diese Röhren sich in einem Niveau endigen, weil sie sonst als Heber wirken. Wenn man mit einer von diesen Röhren nicht wäscht, wird ihr Ende in ein mit Wasser gefülltes Glas eingesetzt.

Schliesslich kann noch bemerkt werden, dass die Luftröhre in der Flasche dem Korke so nahe als möglich endigen muss, weil das Wasser, wenn sie sich weiter als die andere in die Flasche erstreckt, ungehindert ausströmt, sobald die Oberfläche desselben sich unter das Ende der Röhre gesenkt hat. (*Journ. für prakt. Ch. XXVIII. pag.* 169—171.)

Ueber die Farbe des Blutes, von Scheerer.

Bereits bei einer andern Gelegenheit hatte der Verf. schon angedeutet, dass bei der Farbe des Blutes, besonders bei der Verschiedenheit der arteriellen und venösen Farbe, physikalische Verhältnisse eine bei weitem grössere Rolle spielen mögen, als chemische. Diese auch von Henle und Nasse aufgestellte Ansicht wird durch folgende Versuche des Verf. bestätigt:

1) Frisch geschlagenes Ochsenblut von lebhaft rother Farbe, mit seinem gleichen Volumen oder mit 2—3 Vol. destillirtem Wasser gemischt, nimmt augenblicklich im reflectirten Lichte eine dunkelrothe Farbe an. Das Mikroskop zeigt, dass die biconcave Form der Blutscheibchen dabei verschwindet, sie werden sphärisch, die Hülle wird dünner und durchsichtiger, der Farbstoff tritt exosmotisch aus und die Blutscheibchen werden nach und nach so durchsichtig, dass sie dem Auge verschwinden. Diese Erscheinung findet, wenn man das Wasser nach und nach in kleinen Quantitäten zusetzt, so allmälig Statt, dass man es gut beobachten kann. Gleichzeitig mit dieser Formveränderung wird das Blut immer dunkler.

2) Lässt man das destillirte Wasser nicht zu lange auf das Blut einwirken, und bringt man bald eine concentrirte Auflösung eines Neutralsalzes hinzu, so erscheinen die Blutscheibchen wieder unter dem Mikroskope und die Farbe des Blutes wird wieder hellroth, jedoch nie so hellroth, wie zuvor.

3) Lässt man durch das mit 2—3 Volumen destillirten Wassers verdünnte Blut Sauerstoffgas, selbst eine Stunde lang, streichen, so wird es nicht wieder hellroth, sondern bleibt so dunkel, wie zuvor. In solchem Blute bemerkt man unter dem Mikroskope keine Blutscheibchen mehr.

4) Hat das mit Wasser versetzte Blut einige Zeit gestanden und man setzt nun concentrirte Salzlösung zu, so erscheinen weder unter dem Mikroskope Blutkügelchen, noch wird die Farbe desselben dadurch hellroth.

5) Mischt man solches mit Wasser dunkel gewordene und weder durch Salze noch Sauerstoff mehr hellroth werdende Blut mit einer geringen Quantität Milch, und schüttelt beide Flüssigkeiten wohl durch einander, so nimmt die Mischung alsbald wieder eine hellrothe Farbe an.

6) Das Gleiche findet Statt durch Schütteln mit etwas Oel (wodurch sich die Ascherson'schen Kügelchen bilden), so wie auch durch Schütteln mit recht fein pulverisirter Kreide oder mit Gyps, alles Substanzen, welche kleine, das Licht reflectirende Körperchen in die Flüssigkeit bringen. Je mehr derselben hinzugesetzt wird, desto heller roth wird die Flüssigkeit.

7) Zerreibt man ein Stück Blutkuchen mit einer etwas concentrirten Salzlösung, so erhält man eine sehr hellrothe Lösung. Bringt man dieselbe nun in ein Cylinderglas und überlässt sie der Ruhe, so senken sich die Blutscheibchen zu Boden und bilden eine sehr hellrothe Schicht, und die darüberstehende Flüssigkeit, welche Farbstoff, aber keine oder wenige Blutscheibchen enthält, ist sehr dunkelroth gefärbt.

8) Giesst man bei vorstehendem Versuche die obere dunkelrothe Flüssigkeit ab und versetzt den hellrothen Bodensatz der Blutscheibchen mit destillirtem Wasser, so lösen sich dieselben auf und bilden abermals eine tief dunkelrothe Flüssigkeit.

9) Wird das Blut mit einer concentrirten Salzlösung einige Tage in Berührung gelassen, so schwärzt es sich bedeutend, obschon es im Anfange hellroth ist. Es bildet sich in demselben viel kohlensaures Ammoniak, und unter dem Mikroskope betrachtet, zeigen sich die Blutscheibchen ganz verändert, zackig und zersetzt.

10) Leitet man in frisches hellrothes Blut, in welchem die Blutscheibchen die gewöhnliche biconcave Form haben, Kohlensäure und bringt alsbald von diesem Blute etwas unter das Mikroskop, so bemerkt man die Blutscheibchen deutlich aufgequollen, die biconcave Form geht mehr in die biconvexe über, und das Blut ist, wie bekannt, dunkelroth. Das Serum nimmt dabei einen Gehalt an Farbstoff an, und zeigt sich nach dem Absetzen der Blutscheibchen gefärbt.

Digitized by Google

Wir ersehen aus den vorstehenden Versuchen, dass die hellere Röthung des Blutes stets abhängig ist von darin suspendirten kleinen Theilchen, welche das Licht zu reflectiren im Stande sind, und dass, sobald dieselben durch Auflösung mit Wasser verschwinden, augenblicklich die dunkle Färbung hervortritt. Es ist nun klar, dass Zusatz von destillirtem Wasser keine Desoxydation des Farbstoffes bedingen kann, so wie umgekehrt in dem nicht verdünnten Blute durch Salze keine Oxydation entstehen kann. Wir sehen ferner aus der Nichtveränderung des mit Wasser verdünnten Blutes beim Durchleiten von Sauerstoff, dass der Farbstoff nicht durch denselben verändert wird. Diese Veränderung müsste aber in dem verdünnten Blute eben so gut erfolgen, als in dem nicht verdünnten Blute, wenn die hellere Röthung des arteriellen Blutes von einer chemischen Veränderung des Farbstoffes abhinge.

Wenn also die Farbenveränderung des nicht verdünnten Blutes, welche dasselbe bekanntlich beim Durchgange durch die Lungen, so wie auch ausserhalb des Organismus, durch Sauerstoffgas erleidet, nicht von einer Veränderung in der Färbung des Hämatin abhängig ist, und wenn diese Veränderung der Farbe durch zwei Mittel, die chemisch gewiss ganz differente Wirkung besitzen, wie Sauerstoff und Salze, auf eine wenigstens sehr ähnliche Weise hervorgebracht wird, so möchte der Schluss nicht ungegründet sein, dass diese beiden Stoffe vielleicht eine und dieselbe physikalische Wirkung auf die Hülle der Blutscheibchen ausüben.

Und wirklich finden wir, dass beide die biconcave Form derselben bewirken, und dass umgekehrt durch Kohlensäure und Verdünnung mit Wasser mehr eine Rundung der Blutscheibchen, eine mehr sphärische oder wenigstens biconvexe Linsenform entsteht. Im erstern Falle muss folglich mehr Licht reflectirt werden, folglich die Flüssigkeit heller roth erscheinen, während im letztern Falle das Licht weniger reflectirt, sondern mehr absorbirt wird, folglich die Flüssigkeit eine dunklere Färbung besitzt.

Man möchte dagegen einwenden, dass man zwischen der Form der Blutscheibchen des arteriellen und venösen Blutes diese Formveränderung nicht bemerke. Allein wenn man berücksichtigt, welche dünne Schichte von Blutflüssigkeit auf den Objectträger aufgetragen wird, und wie hier augenblicklich der Sauerstoff der Luft darauf einzuwirken im Stande ist, so muss natürlich eine solche Veränderung alsbald wieder in die arterielle sich umkehren. Ueberdiess ergaben auch genaue Untersuchungen des mit Kohlensäure behandelten Blutes (Schultz, Circulation pag. 27), die Scherer mit demselben Resultate auch angestellt hat, allerdings eine solche Veränderung. Das gleiche Resultat erhielt Nasse.

Bei dem Durchgange des Blutes durch die Lungen möchte nun die hellere Röthung des Blutes gleichzeitig durch mehrere Momente zugleich bedingt werden. Erstens durch Abgabe einer grossen Menge Kohlensäure und Wasser, zweitens durch Aufnahme des die biconcave Form bedingenden Sauerstoffs, und drittens durch Aufnahme des milch-

Digitized by Google

weissen *Chylus* des *Ductus thoracicus*, wodurch, wie im fünften Versuche, dem Blute eine Menge Licht reflectirender Theilchen beigemischt werden.

Noch möchte vielleicht die Hülle der Blutscheibchen auf eine andere Weise wirksam sein, als durch Reflexion des Lichtes; nämlich dadurch, dass der an und für sich dunkle Farbstoff des Blutes gleichsam mit einer weissen Hülle umgeben ist, so dass derselbe, gleich wie eine dunkelrothe Flüssigkeit, in einem Gefässe von Milchglas, also durchscheinender Weisse, mit hellrother Farbe durchschimmert. Es möchte also der Sauerstoff und die Salze durch Verdichtung und Contraction der Hülle, was ja bekanntlich eine physikalische Wirkung der Salze ist, wirken, indem eine dichtere, folglich weissere Hülle den dunkelrothen Farbstoff jedenfalls heller erscheinen lassen wird, und umgekehrt eine dünnere, feinere, ausgedehntere Membran ihn vollkommener durchscheinen lassen wird, wie dieses das Wasser hauptsächlich bewirkt. *(Zeitschr. für rationelle Medicin. Band I. pag.* 288—292.)

Wirkung des Alkohols und Aethers auf den Organismus, von C. G. Mitscherlich.

Als das Hauptresultat fremder und eigner Versuche über die Wirkung von Alkohol und Aether auf den Organismus lässt sich nach dem Verf. Folgendes hinstellen:

Alkohol: Der absolute Alkohol und starke alkoholische Flüssigkeiten bringen in dem Inhalte des Magens eine chemische Veränderung hervor, coaguliren das Albumin, Casein u. s. w. Sie verändern das Epithelium in der Art, dass dessen Zellen zusammenschrumpfen, und wirken vielleicht auch noch chemisch auf die Gefässhaut ein, was jedoch noch nicht hinreichend sicher nachgewiesen ist. Verdünnte alkoholische Flüssigkeiten, z. B. Wein, bringen diese Erscheinungen nicht hervor; wohl aber hat man sie schon bei den stärksten Sorten des Branntweins, die bis zu 40 p. c. Alkohol und noch etwas darüber enthalten, zu fürchten, wenn dieser in grosser Menge und bei nüchternem Magen getrunken wird. Auf welche Weise der Alkohol auf die Nerven einwirkt und eine Steigerung und Störung der Thätigkeit derselben hervorruft, ist eben so unbekannt, wie bei allen anderen Arzneimitteln.

Der absolute Alkohol und starke alkoholische Flüssigkeiten haben eine Entzündung des Magens zur Folge, wie Brodie und Orfila zuerst nachgewiesen haben. Diese Entzündung hat man auch mehrere Male bei Menschen, die nach dem Genusse starker alkoholischer Getränke in der Trunkenheit oder an deren Folgen gestorben waren, gefunden. Diess giebt auch über die Entstehung von Magenverhärtung, die man bei Säufern zuweilen beobachtet, Aufschluss.

Digitized by Google

Der absolute Alkohol und starke alkoholische Flüssigkeiten bringen vom Magen aus auf sympathischem Wege die heftigsten Symptome hervor und können wahrscheinlich auf diesem Wege auch den Tod herbeiführen. Die allgemeinen Erscheinungen, die vom Magen auf sympathischem Wege ausgehen, sind um so stärker, je concentrirter die alkoholische Flüssigkeit ist; man findet sie aber auch bei einem schwachen Weine, der fast augenblicklich belebt u. s. w. Der Alkohol geht ins Blut über, wie die Beobachtungen von Magendie u. A. lehren, am sichersten aber von John Percy bewiesen wurde. Diess geschieht aber nicht blos in der Art, dass die Venen diese Flüssigkeit aufnehmen, sondern der Alkohol durchdringt das *Epithelium* u. verbreitet sich in dem Bindegewebe der Gefässhaut, wird hier zum Theil von den Gefässen aufgenommen, z. Th. aber auch zur Muskelhaut u. s. w. geführt, so dass man den Geruch des Alkohols, der durch die Magenhäute hindurchgegangen war, in der Bauchhöhle deutlich erkennen kann. Die Resorption erfolgt rascher bei verdünnten, als bei concentrirten alkoholischen Flüssigkeiten.

Die Erscheinungen, welche in Folge des Uebergangs des Alkohols ins Blut und der directen Einwirkung desselben aufs Herz, Gehirn, Rückenmark u. s. w. entstehen, kann man zur Zeit noch nicht von denen unterscheiden, die auf sympathischem Wege vom Magen aus erfolgen. Bei verdünnten alkoholischen Flüssigkeiten sind die ersteren gewiss vorherrschend, da die allgemeinen Wirkungen grösstentheils erst entstehen, wenn der Zeit nach die Resorption erfolgt sein kann; bei starkem Alkohol dagegen die letzteren, wie aus dem angeführten Versuche mit absolutem Alkohol hervorgeht.

Von dem Alkohol, der ins Blut gelangt, wird ein Theil, wie Tiedemann nachgewiesen hat, aus den Lungen wieder verflüchtigt, ein anderer nach Percy's Untersuchungen mit dem Urin ausgeschieden, der grösste Theil aber wahrscheinlich zu Kohlensäure und Wasser oxydirt, was jedoch noch zu beweisen ist.

Aether. Der Aether nimmt nach der Menge Flüssigkeit, die im Magen vorhanden ist, einen gasförmigen Zustand an, oder löst sich in derselben auf. Wenn Gasarten vorhanden sind, verdampft er darin und dehnt diese nach der Tension seiner Dämpfe stark aus. Daher Meteorismus.

Der Aether durchdringt die Häute des Magens und Darms und ist durch den Geruch sehr deutlich in der Bauchhöhle zu erkennen. Hieraus folgt, dass der Aether das *Epithelium* durchdringt, zur Gefässhaut gelangt und daselbst von den Gefässen aufgenommen wird, zu gleicher Zeit aber auch in gerader Linie durch die Muskelhaut und den Peritonäalüberzug des Darmkanals in die Bauchhöhle dringt, wie diess oben beim Alkohol und früher schon beim Ammoniak nachgewiesen wurde.

Der Aether bewirkt keine wahrnehmbare chemische Zersetzung der Gewebe. Weder der Mageninhalt, noch die Schleimschicht des *Epitheliums* und die Gefässhaut zeigten irgend eine Veränderung, die durch das chemische Verhalten des Aethers erklärt werden kann.

Digitized by Google

Der Aether ruft eine lebhafte Entzündung des Magens u. Darms hervor. Von dieser Entzündung und von dem damit verbundenen Säfteandrange hängt die starke Abstossung des *Epitheliums* und das Aufquellen der Zellen desselben ab. Die im Darmkanale vorgefundene Structurveränderung ist daher nicht die Folge einer chemischen Einwirkung des Aethers, sondern durch die Thätigkeit des Organismus, durch die Gegenwirkung, hervorgerufen. Die Einwirkung des Aethers bleibt mithin zur Zeit noch unbekannt und kann daher auch ferner noch eine dynamische genannt werden.

Der Aether, wenn er in grossen Dosen angewendet wird, ruft fast augenblicklich die heftigsten allgemeinen Erscheinungen hervor, welche in so kurzer Zeit nur auf sympathischem Wege vom Darmkanale aus entstehen können. Es folgt daraus, dass die allgemeinen Wirkungen des Aethers theils vom Magen und Darme aus in der eben genannten Weise, theils durch den Uebergang ins Blut, der oben nachgewiesen ist, erzeugt werden. *(Medic. Zeitg.* 1843 *No.* 20 *u.* 21.*)*

Stärkmehl der *Bryonia*, von Riegel.

Die von Buchner einmal ausgesprochene Ansicht, dass das Stärkmehl der Bryonia vielleicht das Arrow-Root zu ersetzen im Stande sei, veranlasste den Verf. zu folgenden Versuchen:

Die Gichtrüben-Stärkmehlkörner, gleich den Arrow-Rootkörnern nach Form und Volumen veränderlich, erscheinen unter dem Mikroskope durchsichtig und kleiner, als jene der Kartoffelstärke. Das Bryonia-Stärkmehl lässt sich ziemlich leicht mit Wasser anrühren und erhält sich lange darin suspendirt; mit kaltem Wasser bildet es eine milchige Flüssigkeit, während kochendes Wasser es zu einer schleimigen, einem Arrow-Root Decocte ähnlichen Flüssigkeit auflöst. Fünf Grane davon geben mit 1 Unze kochenden Wassers eine beim Erkalten schleimige, kleisterartige Lösung, die kein zusammenhängendes Ganze bildet. Alkohol, Aether, ätherische und fette Oele zeigen sich, auch in der Wärme, indifferent gegen das Satzmehl; aus der wässrigen Lösung, so wie aus jener in Säuren, wird es vom Alkohol gefällt. Eine zweitheilige Scheidung durch absoluten Alkohol, die das Arrow-Root nach Brandt charakterisiren soll, konnte R. weder bei der wässrigen Lösung des Bryonia-Stärkmehls, noch bei jener des Bermuda- und Jamaica-Arrow-Roots, der Kartoffel- und Weizenstärke, beobachten.

Die wässrige Auflösung des Stärkmehls wird von Chlorgas und Chlorwasser wenig verändert; wird im trocknen, gepulverten Zustande Chlorgas hineingeleitet, so findet Absorption Statt, und das Pulver wird unter schwacher Kohlensäure-Entwicklung und brauner Färbung flüssig; die Masse enthält Chlorwasserstoffsäure. Die mittels Zusatzes von etwas Chlorwasserstoffsäure erhaltene wässrige Auflösung, mit einer concentrirten Auflösung von Brom versetzt, liess nach einiger

Digitized by Google

Zeit einen geringen gelben Niederschlag fallen, der beim Trocknen durch Verdunsten des Broms sich zersetzte.

Wird ein Gemisch von dem Stärkmehl und Wasser, oder eine durch Kochen erhaltene wässrige Auflösung, mit gepulvertem Jod oder mit Jodtinctur vermischt, so erhält man die charakteristische, je nach der Menge des Stärkmehls röthliche, violette, blaue oder blauschwarze Verbindung. Dieselbe besitzt die bekannten Eigenschaften der Jodstärke.

Die ätzenden Alkalien lösen das Stärkmehl zu einer durchsichtigen, gallertartigen, in Wasser und Alkohol löslichen Verbindung auf; das Bryonia-Stärkmehl, Arrow-Root und die Kartoffelstärke sind darin löslicher als Weizenstärke; Säuren fällen sie aus dieser Auflösung.

Verdünnte Säuren lösen es zu einer klaren und dünnfliessenden Flüssigkeit auf; durch längeres Kochen werden Gummi und Zucker gebildet. Concentrirte Schwefelsäure löst das Bryonia-Stärkmehl langsam zu einer zuerst purpurnen, dann steifen schwarzen Masse; es entwickelt sich dabei schwefligsaures Gas, und Wasser scheidet aus dieser Masse eine kohlige Substanz ab. Die Darstellung der krystallinischen schwefelsauren Stärke gelang nicht, weder mit diesem, noch mit Arrow-Root, Kartoffel- und Weizenstärke. Salpetersäure (concentrirte, wie verdünnte) löst das Bryonia-Stärkmehl leicht u. vollständig auf, eben so Arrow-Root, selbstbereitete Kartoffel- u. Weizenstärke. Wachsabscheidung (nach Liebig) wurde nie beobachtet.

Wird das Bryonia-Stärkmehl mit Chlorwasserstoffsäure geschüttelt, so entsteht ein Kleister oder vielmehr ein durchsichtiger Schleim. Eine wässrige (durch Kochen erhaltene) Auflösung wird von Kalk- und Barytwasser gefällt; der weisse, flockige Niederschlag ist in Säuren auflöslich.

Eine kochendheisse Auflösung des Stärkmehls giebt mit basisch essigsaurem Bleioxyd einen weissen, käseartigen, schweren Niederschlag. Diesen Niederschlag erhält man am besten, wenn man eine kochendheisse Auflösung des Stärkmehls mit einem Ueberschusse von basisch essigsaurem oder basisch salpetersaurem Bleioxyd versetzt. Derselbe besteht im Mittel von 3 Versuchen aus 27,2 Th. Bleioxyds und 72,8 Theilen Stärkmehls, was 1 At. Bleioxyds auf 2 At. Stärkmehls entspricht.

Borax coagulirt die Auflösung des Stärkmehls. Schwefelsaures Eisenoxydul erzeugt darin nach einiger Zeit einen grünlich-weissen, salpetersaures Quecksilberoxydul einen schmutzig-weissen Niederschlag, kohlensaures Kali wenige Flocken nach einigen Stunden; Goldchlorid wird schön gelb davon gefärbt. Gallusinfusion erzeugt mit der wässrigen Auflösung einen hellgelben, in kochendheissem Wasser auflöslichen Niederschlag; man erhält denselben am besten, wenn man das Stärkmehl durch Kochen in Galläpfelinfusion auflöst, und kochendheiss filtrirt, worauf die Verbindung beim Erkalten sich ausscheidet. Im getrockneten Zustande ist sie durchscheinend, braungelb, spröde, von zusammenziehendem Geschmacke; Alkohol damit digerirt, färbt sich braun. Eine ähnliche, mehr dunkle Verbindung, erhält man durch

Digitized by Google

Kochen des Stärkmehls mit einem klar filtrirten Chinadecocte. Andere Reagentien geben mit der Stärkmehlauflösung keine merkliche Veränderung.

Die Auflösungen von Arrow-Root, Weizen- u. Kartoffelstärke verhielten sich eben so gegen genannte Reagentien, nur war bei den beiden letzteren die Reaction mit Gallusinfusion stärker. *(Jahrb. für prakt. Pharm. VI. p. 35—38.)*

Pflasterstreichmaschine, von Hérent.

Die Einrichtung dieses Apparates, von welchem Fig. 10 eine, trotz der durch das Original verschuldeten Undeutlichkeit mancher Einzelheiten, doch wegen der Klarheit des Zweckes aller Theile wohl genügende Vorstellung giebt, ist folgende: Auf einem als Unterlage dienenden Brette *MNOP* sind an einem Ende zwei Träger *QQ'* angebracht, deren Einschnitte der Zapfen einer Walze *K* als Lager dienen; am andern Ende befindet sich der von vier Säulen getragene Rahmen von *YGV*. An der innern Fläche der Seitentheile dieses Rahmens befinden sich Nuthen, in denen mittels geeigneter Leisten ein Schlitten *abc* verschiebbar ist, dessen Seitentheile sich zu Wangen für die Zapfenlager einer zweiten Walze *L* (deren einer Zapfen die Kurbel *J* trägt) ausdehnen. Vor diesem Schlitten, der an der Leiste *T*, wie an einem Handgriffe erfasst werden kann, befinden sich auf und an dem Rahmen feststehend noch folgende Theile: erstens zwei Träger *HH'*, welche ein das Zeug in die Höhe spannendes Querholz tragen; zweitens der durch einen besondern Ansatz *F* unterstützte Untersatz *E* mit einem Ausgusse *S* zu Aufnahme der überflüssigen Pflastermasse. Die vordern Säulen des Rahmens verlängern sich nach oben in gabelförmige Halter *ZZ* in deren Einschnitten *U* zwei Klingen *X* und *X'*, deren obere mit einem nach vorn etwas umgebogenen unteren Rande versehen ist, durch Druckschrauben in beliebiger Entfernung festgestellt werden können. Am hintern Ende des Schlittens wird ein Sperrhaken oder eine ähnliche Vorrichtung angebracht sein müssen, um den Schlitten mittels der am Rahmen angebrachten Zähne 1234 fixiren zu können. (Besser wäre es wohl, eine Zahnstange in der Mittellinie des Rahmens unter dem Schlitten hinlaufen zu lassen, und am Schlitten ebenfalls in der Mitte des hintern Querstücks einen federnden Zahn anzubringen — oder auch die Vorrichtung an beiden Seiten zu wiederholen, sonst muss die Spannung ungleich werden und Falten sind nicht zu vermeiden. D. Red.). Die Breite der Walzen *K* und *L* zwischen den Lagern muss natürlich der grössten vorkommenden Zeugbreite für Pflaster und die Länge des ganzen Apparates der Hälfte der grössten auf einmal zu bearbeitenden Zeuglänge entsprechen. Man näht das zu streichende Zeugstück *ABCD* nach Art eines endlosen Tuches zusammen, nimmt die Walzen *K* und *L* aus ihren Lagern, steckt sie durch und legt sie, nachdem man vorher ebenfalls die Klingen *XX'*, das Spannholz und den Untersatz *E* entfernt, auch

Digitized by Google

dem Schlitten annährend eine der Zeuglänge entsprechende Stellung gegeben hat, in ihre Lagen ein, worauf man, nachdem das Spannholz unter das obere Blatt, der Untersatz *E* dicht über das untere Blatt an ihren Ort gebracht, auch die Klingen *XX'* dergestalt eingesetzt und festgestellt sind, wie es die bezweckte Dicke der Pflasterschicht erfordert, den Schlitten bis zu Erreichung der gehörigen Spannung verschiebt und mittels des Sperrapparates feststellt. Während nun ein Arbeiter die Kurbel *J* dreht, so dass das Zeug von *K* nach *L* hin zwischen *X* und *X'* durch und über das Spannholz weg sich bewegt, giesst ein anderer, welcher an dem Untersatze dem Ausgusse *S* gegenüber steht, die Pflastermasse von oben mit der erforderlichen Geschwindigkeit auf; der Durchgang durch die Klingen *X* und *X'* verhütet nicht allein vollkommen alle Faltenbildung, sondern der untere Rand der obern Klinge nimmt auch allen Ueberfluss von Pflastermasse weg und lässt ihn zu beiden Seiten nach *E* ablaufen, von wo das Uebermaass wieder durch *S* in untergesetzte Gefässe abfliessen kann. Hierdurch wird allerdings eine grosse Verminderung des Materialverlustes herbeigeführt. — Ohne weitere Abänderung ist der Apparat nur für alle Arten kalt zu streichender, also dem englischen Pflaster ähnlicher, Pflaster passend, und hat dabei allerdings den Vortheil, sich allen möglichen Dimensionen und Materialien anpassen zu lassen. Mit geringen Veränderungen wird man ihn übrigens auch für die Anwendung auf warm zu streichende Pflaster geschickt machen können. (*J. de Pharm. et de Chim. Trois. Sér. T. II.* 1842. *Nov. pag.* 403—404.)

Derosnes Dampfapparat zum Eindicken der Extracte an freier Luft.

Von diesem Apparate giebt Fig. 8 eine Seitenansicht, Fig. 9 einen Grundriss. *a* ist der Dampfkessel mit seiner Feuerung, *t* das Dampfrohr mit dem Regulirungshahne *b*. *c c* sind geneigte, mit doppelten Böden *d d* versehene, innen durch Scheidewände in viele, immer nur an einer Stelle untereinander communicirende Abtheilungen getheilte, äussen mit Holz verkleidete vierseitige und plattbodige Pfannen von Kupferblech; die letzte Pfanne *f* ist weniger geneigt u. ohne Abtheilungen. Durch die Röhre *i i* gelangt der Dampf aus einem Doppelboden in den andern, aus dem letzten fliesst das condensirte Wasser ab. Die abzudampfende Flüssigkeit fliesst aus dem Hahne des Reservoirs *g* in die erste Abtheilung der ersten Pfanne, allmälig durch alle Abtheilungen derselben, durch das Rohr *h* in die zweite Pfanne u. s. f. Das Uebrige versteht sich von selbst, so wie, dass dergleichen Apparate natürlich ihre grossen praktischen Vortheile nur bei fast fabrikmässiger Darstellung der Extracte im Grossen völlig geltend machen können. — Derosne's Apparat zu Abdampfung der Extracte im Vacuo konnten wir aus Mangel an Platz nicht auf diese

Digitized by Google

Tafel bringen, werden ihn aber bei nächster Gelegenheit mittheilen. Beide Apparate werden von der Maschinenbauanstalt von Charles Derosne und Cail in Chaillot gebaut. (*J. de Pharm. et de Ch. Trois. Sér. T. III.* 1843. *Janv. p.* 46.)

Kleinere Mittheilungen.

Verhalten der Molybdänsäure zur Schwefelsäure. Anderson hat gefunden, dass sich Molybdänsäure in Schwefels. auflöst, aber die Verbindung kann nicht zur Krystallisation gebracht werden. Zersetzt man aber molybdäns. Baryt durch Schwefels. im Ueberschusse und verdunstet das Filtrat, so erhält man eine kryst. Verbindung aus 57,3 Schwefels., 32,8 Molybdäns. und 9,9 Wasser $= Mo O_3, 3 SO_3 + 2aq$. Diess deutet auf zwei isomerische Modificationen der Molybdänsäure. (*Jahresber. XXII. p.* 161.)

Gediegen Blei, dessen Vorkommen bisher nur zweifelhaft in den Laven Madeiras und in einigen Bleiglanzen von Alston in Cumberland bekannt war, ist von Austin bei Kenmare in der Grafschaft Kerry in Irland selten im Kohlenkalkstein und später in grösserer Menge in derselben Formation in der Gegend von Bristol entdeckt worden. (*Chem. Gaz.* 1843. *No.* 12).

Rizet's *Unguentum epispasticum* zu schmerzloser Unterhaltung einer guten Eiterung nach Anwendung von Vesicatorien und Aetzmitteln oder Cauterien wird folgendermaassen bereitet: Man lässt 30 Gran gröblich zerstossene Seidelbastrinde und 2 Gr. Pfeffer 5—6 Stunden lang in 60 Gr. zerlassenem Schweinefett im Wasserbade digeriren, seiht dann durch ein Tuch, presst stark aus und filtrirt aus. Darauf lässt man in dem Fette 4 Gr. weisses Wachs zergehen, rührt wohl um, setzt nach ziemlichem Erkalten 15 Tropfen *Laudanum* zu und rührt bis zu vollständiger Erkaltung. (*Gaz. des hop. T. V. No.* 56).

Kupfervitriol als Aetzmittel. Wenn man nach Payen fein pulverisirten Kupfervitriol mit Eigelb zu einem weichen Brei anmacht und davon auf Charpie oder Leinwand eine dünne Schicht auf die Haut bringt, so stellt sich bald ein ziemlich lebhafter Schmerz ein, welcher nach 3—4 Stunden aufhört. Entfernt man dann die Paste, so findet man das bedeckte Hautstück in einen graulichen Schorf verwandelt, welcher aber weniger tief geht, als der durch andere Aetzmittel verursachte, daher denn auch nur eine unbedeutende, nach einiger Zeit ganz verschwindende Narbe entsteht. In vielen Fällen, wo eben nur eine sehr oberflächliche Wirkung des Aetzmittels erfordert wird, scheint hiernach der Kupfervitriol vorzüglich empfohlen werden zu müssen. (*Gaz. des hop. T. V. No.* 56.)

Kohlensäurehaltiges Jodwasser, von Mialhe: Man soll 0,5 Gr. Jodkalium u. 2,5 Gr. doppeltkohlens. Natron in 320 Gr. dest. W. auflösen, filtriren, das Filtrat in einer Flasche mit 2,5 Gr. verd. Schwefels. versetzen, sogleich zupfropfen und verbinden. (*l'Expérience de* 1843.)

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Hirschfeld.

(*Hierzu eine Steindrucktafel № I.*)

Digitized by Google

Digitized by Google

Pharmaceutisches Central Blatt.

21. Juni 1843. № 28.

Redaction: Dr. A. Weinlig.

INHALT. Ueber die Reinigung des Schwefelsäurehydrats, die Entwicklung reinen Wasserstoffgases und das Atomgewicht des Zinks, von JACQUELAIN. — Fortgesetzte Untersuchungen über Düngerarten, von BOUSSINGAULT u. PAYEN. — Methode zu Unterscheidung des Arsenikwasserstoffs vom Antimonwasserstoff, von Dr. MEISSNER. — Euphorbiasäure, von RIEGEL. — Ueber Darstellung der Jodsäure, von HERBERGER. — Ueber Berlinerblaubildung, von JACQUEMYNS.

KL. MITTH. Leberthranseife, nach DESCHAMPS. — Die Mineralquellen von Zaizon in Siebenbürgen. — Alkaloidgehalt des *Extr. Chinae frigide paratum*. — Eisenjodür. — Chlorophyll narkotischer Pflanzen.

Ueber die Reinigung des Schwefelsäurehydrats, die Entwicklung reinen Wasserstoffgases und das Atomgewicht des Zinks, von JACQUELAIN.

Bei der Darstellung des Schwefelsäurehydrats nach englischer Methode ist die Bildung und demzufolge also auch die Gegenwart von Säuren des Stickstoffs in der Schwefelsäure nicht zu vermeiden. Destillirt man die Säure zu Beseitigung dieser Beimengung über Schwefel, so kann abermals ein Ueberschuss von Schwefel, und demzufolge eine Verunreinigung mit schwefliger S. nicht wohl umgangen werden. Es ist nun aber fast unmöglich, durch blosse Destillationen die Schwefelsäure von jeder Spur einer Stickstoffsäure oder von schwefliger S. zu befreien. Für Entfernung der Salpeters. hat bekanntlich PELOUZE mit Erfolg das schwefels. Ammoniak in Vorschlag gebracht. Der Verf. fand jedoch, dass es unmöglich ist, durch Kochen alles zugesetzte schwefelsaure Ammoniak völlig zu zersetzen und es bleibt nach dieser Methode stets Ammoniak in der Säure zurück. Der Verfasser bestrebte sich nun, da es einmal unmöglich ist, die Schwefels. von vorn herein rein zu gewinnen, eine für die Entwicklung reinen Wasserstoffgases u. alle gerichtlich-medicinischen Anwendungen der Schwefelsäure vollkommen genügende Reinigungsmethode aufzufinden. Er fand, dass man die schon über Schwefel rectificirte Schwefelsäure nur mit etwas Chlorwasser zu versetzen und dann einige Minuten lang zu

Digitized by Google

kochen braucht, um sie von Stickstoffsäuren, schwefliger Säure und Salzsäure vollkommen rein zu gewinnen. Wenigstens wird die fünffach verdünnte Säure durch salpeters. Silber gar nicht getrübt; das aus solcher Säure und reinem destill. Zink (dessen salpeters. Lösung von Chlorbaryum nicht getrübt wurde) entwickelte Wasserstoffgas, durch Kugeln mit Goldsolution geleitet, giebt nicht eine Spur reducirten oder gefällten Goldes (während bei Anwendung von blos durch Schwefel gereinigter Säure reichlich Schwefelgold gefällt wird, welches sich in Berührung mit dem überschüssigen Goldchlorid bald zu metallischem Golde reducirt, worauf die Goldlösung unzweifelhaft Schwefelsäure enthält). Als man solche gereinigte Säure an Kalk band, und dann mit Kupferdrehspänen erhitzte, entwickelte sich keine Spur von Stickstoffgas.

Man muss sich nach dem Bisherigen also nicht wundern, wenn sich bei Behandlung von Zink (welches selbst selten ganz schwefelfrei ist) mit gewöhnlicher rectificirter Schwefelsäure ein schwefelwasserstoffhaltiges Wasserstoffgas entwickelt; und man braucht keine Reduction der verdünnten Schwefelsäure durch Wasserstoffgas anzunehmen. — Uebrigens wird sich, selbst bei Anwendung reiner Schwefelsäure und reinen Zinks stets schweflige Säure und in Folge derselben Schwefelwasserstoff bilden, wenn man die Schwefelsäure gleich in solcher Quantität auf das Zink giebt, dass eine Erhitzung Statt findet; es wirkt dann die heisse concentrirte Schwefelsäure noch ehe sie sich durch das Wasser verdünnen kann, auf das metallische Zink dergestalt ein, dass sich letzteres z. Th. auf Kosten des Sauerstoffs der Schwefelsäure oxydirt. Diese Erscheinung wird namentlich dann eintreten, wenn die untere Oeffnung der Röhre, durch welche man die Schwefelsäure in den Entwicklungsapparat giesst, sich sehr nahe bei dem Zink befindet und man kann sie ganz vermeiden, wenn man diese Oeffnung entweder wenigstens 10 Centim. vom Zink entfernt, oder das untere Ende der Röhre wieder nach oben krümmt, damit der Säurestrahl nicht unmittelbar auf das Zink treffen kann.

Dumas hat allerdings beobachtet, dass trocknes Wasserstoffgas, wenn es durch Röhren streicht, welche mit Schwefelsäure befeuchteten Bimsstein enthalten, die Schwefelsäure reducirt, sobald man die Röhren nicht kalt hält. Diese Beobachtung kann jedoch hier nicht in Frage kommen, da man bekanntlich unverdünnte Schwefelsäure gar nicht zur Wasserstoffentwicklung brauchen kann, reines Wasserstoffgas aber eine reine verdünnte Schwefelsäure auch in der Wärme durchaus nicht reducirt.

Will man also ein ganz von Schwefelwasserstoff freies Wasserstoffgas haben, so muss man sich nicht allein einer ganz reinen Säure und eines ganz reinen Zinks bedienen, sondern auch den Apparat zur Entwicklung selbst und die Leitung des Processes den obigen Angaben gemäss einrichten.

Unter den Prüfungsmitteln der Schwefelsäuren auf Stickstoffsäure haben sich das von Couerbe empfohlene Narkotin und der von Dessaissins empfohlene Eisenvitriol den meisten Ruf erworben. Diess ver-

Digitized by Google

anlasste den Verf. zu einer Prüfung der Empfindlichkeit dieser Mittel. Er fand, dass der Eisenvitriol allerdings weit empfindlicher ist, als das Narkotin. Die durch letzteres erzeugten Färbungen werden zwar beim Stehen dunkler, während die Färbungen durch Eisenvitriol allmälig verschwinden, aber ihre Intensität erlaubt gar keinen Schluss auf die Quantität der Verunreinigung und, was das Schlimmste ist, Narkotin reagirt auch auf reine Schwefelsäure; wenn man durch Chlor gereinigte concentrirte Schwefelsäure mit einigen Tropfen Wasser bedeckt, Narkotinpulver darauf bringt und die Mischung langsam bewirkt, so erhält man ebenfalls eine gelbe, nach einer Stunde etwa orangeroth werdende Färbung. Das Narkotin ist also als Reagens in diesem Falle zu verwerfen. Aber wenn auch Eisenvitriol noch ein Gemenge von 1 Th. salpetriger Säure (Untersalpetersäure oder eine äquiv. Menge eines salpetersauren Salzes) mit 500,000 Th. Schwefelsäurehydrat schwach rosenroth färbt — bei $^1/_{5000}$ ist die Färbung intensiv weinroth, — so hat doch Desbassains den Werth dieses Mittels in sofern überschätzt, als er es auch zu bestimmter Erkennung der Natur der Stickstoffsäure und selbst zu quantitativer Bestimmung geeignet hielt. Der Eisenvitriol hat auf salpetrige Säure, Untersalpetersäure und salpeters. Salze ganz dieselbe Wirkung. Die Verbindung von Stickstoffoxyd mit Eisenvitriol giebt beim Uebergiessen mit reiner Schwefelsäure dieselben Farbenerscheinungen. Grössere Verunreinigungen mit Stickstoffsäuren werden besser durch Kochen mit Salzsäure und Goldblättchen oder durch Erhitzung mit Kupferspänen nachgewiesen. Wenn Desbassains auch vom Kupfervitriol eine Reaction bemerkt hat, so kann sein Kupfervitriol nicht frei von Eisen gewesen sein, da reiner Kupfervitriol auf keine Stickstoffverbindung reagirt. — Die beste Weise, Desbassains' Methode auszuführen, ist übrigens die, dass man wenigstens 50 Gr. von der zu prüfenden Schwefelsäure nimmt, 0,35 Gr. dest. W. darauf giesst, die Wärmeentwicklung vorüberlässt, dann 10 Tropfen einer concentrirten Eisenvitriollösung zusetzt und langsam mischt, um jede Wärmeentwicklung zu verhüten, wodurch die färbende Verbindung zerstört werden könnte.

Das Zink kann nach seiner Darstellungsweise und der Beschaffenheit der Erze Schwefel und Arsenik, Eisen, Blei, Kupfer, Cadmium, Zinn und in Folge einer gegenseitigen Einwirkung der Holzkohle, des Metalls und der Gangart wohl auch Spuren von Kalium und Natrium, und etwas Kohle enthalten. In seinen Analysen fand der Verf. von den Alkalimetallen keine Spur. Wir übergehen die vom Verf. zur Nachweisung der verschiedenen Metalle gewählten Methoden, da sie nichts wesentlich Neues darbieten. Zuweilen kommt das Zink käuflich sehr rein vor; so fand der Verf. z. B. in einer Probe nur 0,003 p. c. Kohle, 0,142 Eisen, 0,685 Blei, weder Schwefel, noch Arsenik, Zinn oder Kupfer. Das beste Mittel, sich chemisch reines Zink darzustellen, bleibt immer die Destillation des Metalls in einem Wasserstoffstrome; dabei bleiben Eisen und Kohle sicher zurück, Blei ist etwas flüchtig in dem Gasstrome, doch schaden sehr kleine Bleimengen für die Anwendung nichts. Die Destillation geschieht am besten in fol-

Digitized by Google

gendem Apparate: Eine doppelt tubulirte Woulf'sche Flasche wird mittels einer geraden Röhre durch die eine Tubulatur mit chemisch reiner Schwefelsäure versehen, sie enthält schwefelfreies Zink u. Wasser in dem Verhältnisse zur Wasserstoffentwicklung, aus dem andern Tubulus geht eine rechtwinklig gebogene Glasröhre hervor, deren horizontaler Arm mit 2 Kugeln versehen und durch Caoutchoucverbindungen erst mit einer von Kalilauge erfüllten Röhre und dann mit zwei ziemlich grossen Uförmigen und mit frisch geglühtem Chlorcalcium gefüllten Röhren verbunden ist; aus diesen gelangt das völlig trockne und reine Wasserstoffgas in eine Porcellanröhre; in derselben befinden sich vier Schiffchen, von denen die beiden vorderen mit geschmolzenem Zink gefüllt, die hinteren beiden leer sind. An das andere Ende des Porcellanrohrs ist wieder ein Trocknungsapparat angefügt und die letzte Röhre taucht bis auf die zu Bestimmung des Gasdrucks nöthige Tiefe in Schwefelsäure ein. Der vordere Theil des Porcellanrohrs wird nun während der Gasentwicklung so weit erhitzt, dass das Zink im Schmelzen bleibt; die Zinkdämpfe gehen mit dem Wasserstoffgase fort und setzen sich im kältern Theile der Röhre an den Wänden und in den leeren Schiffchen wieder ab. — Man kann nach dieser Weise auch Antimon und Cadmium reinigen; dabei muss bei den flüchtigeren Metallen, z. B. bei Cadmium der innere Gasdruck grösser sein, während bei Antimon z. B. der innere Druck nicht grösser sein darf, als der äussere. In jedem Falle wird die Wasserstoffgasentwicklung bis zu vollständiger Erkaltung der Röhre fortgesetzt. Zink und Cadmium erhält man so in facettirten krystallinischen Sphäroiden. Antimon und Blei lassen sich auf diese Weise auch von Schwefel und Arsenik befreien.

Der Verf. beobachtete nun, dass ihm 100 Gr. des oben analysirten käuflichen Zinks durch Oxydation mit Salpeters. 124,08 Oxyd lieferten; 100 Gr. des in Wasserstoffgas destillirten chemisch reinen Zinks gaben 124,16 Oxyd. Behufs der Oxydation wurde das Metall in verdünnter Salpetersäure gelöst, die Lösung im Platintiegel abgedampft, und endlich in einem gut bedeckten Tiegel calcinirt, bis drei Wägungen übereinstimmten. Das erhaltene Zinkoxyd war frei von Stickstoffverbindungen. Beide erwähnte Versuche gaben das Atomgewicht 413,7 für Zink. — Man löste Zink in Schwefelsäure auf und zersetzte das schwefels. Zinkoxyd durch Calcination — wobei es in der That ein ganz reines Zinkoxyd zurücklässt. In zwei Versuchen gab 2,398 Zink, 2,978 Oxyd und 3,197 Zink 3,968 Oxyd; diess giebt für das Atomgewicht des Zinks 413,5 und 414,6. — Das Atomgewicht des Zinks scheint also zu 414 angenommen werden zu müssen. (*Ann. de Ch. et de Phys. Trois. Sér. VII.* 1843. *Févr. p.* 189—207.)

Digitized by Google

Fortgesetzte Untersuchungen über Düngerarten, von Boussingault und Payen.

Folgende Tabelle enthält die Fortsetzung der im vorigen Jahrgange S. 663 ff. mitgetheilten Versuche und ist ganz nach den dort angegebenen Grundsätzen zu beurtheilen.

Name der Substanz.	Wassergehalt.	Stickstoffgehalt.		Relativer Werth.	
		trocken.	feucht.	trocken.	feucht.
	p. c.	p. c.	p. c.		
1. Gewöhnl. Stallmist.	79,3	1,95	0,4	100	100
2. Herbstl. Blätter von Eiche.	24,99	1,565	1,175	80	293
3. — — „ Buche	39,3	1,906	1,177	77,7	294
4. — — „ Pappel	51,1	1,466	0,538	66	134
5. — — „ Acacie	53,6	1,557	0,721	79,8	180
6. — — „ Birnbaum	14,5	1,53	1,36	81,5	340
7. Grüne Düngung von *Madia*.	70,55	1,534	0,45	78,6	112,5
8. Buchsbaumblätter u. Zweige.	59,26	2,89	1,17	147	292,5
9. Ausgepresste Aepfel (Rückstände der Ciderbereitung), getrocknet.	6,4	0,63	0,59	32,3	147
10. Hopfenrückstände (vom Bierbrauen) von deutschem Hopfen erster Qualität.	73,05	2,228	0,60	114	150
11. Schaum von der Läuterung des Rübensaftes n. Dombasle.	67,0	1,579	0,535	80,9	134
12. Erschöpfte Runkelrübenschnitte.	94,50	1,758	0,009	90,1	2,2
13. Oelkuchen von Baumwollsamen.	11,02	4,524	4,02	232	1000
14. Oelkuchen von Leindotter.	6,5	5,93	5,515	304	1378
15. „ „ Hanf.	5,0	4,78	4,21	245	1052
16. „ „ Mohn.	6,0	5,70	5,36	292	1340
17. „ „ Bucheckern.	6,2	3,53	3,31	181	828
18. „ „ Nüssen.	6,0	5,59	5,24	286,6	1310
19. Wirthshausmist von Pferden u. Maulthieren, mit Strohstreu, nach einmonatlichem Lagern.	60,58	2,083	0,79	107	197
20. Guano, über England bezogen.	19,56	6,201	4,988	323	1247
21. Derselbe, nach abgesiebten Thonconcrementen.	23,40	7,047	5,398	361	1349

Digitized by Google

Name der Substanz.	Wassergehalt.	Stickstoffgehalt.		Relativer Werth.	
		trocken.	feucht.	trocken.	feucht.
	p. c.	p. c.	p. c.		
22. Guano, direct nach Frankreich gekommen.	11,28	15,732	13,950	806,7	3487
23. Seidenraupenexcremente, 5tes Alter.	14,29	3,483	3,285	178,7	827
24. Seidenraupenexcremente, 6tes Alter.	11,39	3,709	3,290	190	822
25. Seidenraupenlarven.	78,50	8,987	1,942	461	485
26. Urin aus den öffentlichen Pissoirs, abgedampft.	9,57	17,556	16,853	900,2	4213
27. Desgleichen, flüssig.	96,89	23,108	0,715	1133,0	179
28. Kohle der Raffinerien.	27,65	1,901	1,375	97,4	343,7
29. Holländischer Dünger (*noir animalisé de Lyon*).	44,12	2,478	1,36	127	340
30. Englisches Schwarz (Blut, Kalk und Steinkohlenruss).	13,45	8,022	6,952	411,4	1738
31. Rückstände von Berlinerblau + Blut.	53,40	2,803	1,306	143,7	326
32. Animalisirte Seepflanzen, getrocknet.	12,54	2,756	2,408	141	602
33. Desgleichen.	11,72	2,714	2,395	139	598
34. Getrockneter und gesiebter Pferdemist (*terreau*).	—	1,03	—	52,8	—
35. Getrocknete Seeconchylien.	—	0,052	0,052	2,67	13

(Ann. de Chim. et de Phys. trois. Sér. T. VI. 1842. Dec. pag. 449—464.)

Methode zu Unterscheidung des Arsenikwasserstoffs vom Antimonwasserstoff, von Dr. Meissner.

Diese Methode beruht auf der Eigenschaft der in Alkohol aufgelösten Aetzalkalien, das Antimonwasserstoffgas zu zersetzen und das Metall in Form braunschwarzer Flocken auszuscheiden, während das Arsenwasserstoffgas keine bemerkliche Veränderung erleidet. Zur zweckmässigen Ausführung der Versuche bediente sich M. einer Woulf'schen Flasche mit zwei Tubulis, in welcher mit Zink, arseniger Säure und Brechweinstein durch verdünnte Schwefel- oder Salzsäure die Gase

Digitized by Google

entwickelt wurden. Durch den einen Tubulus ging ein langer bis auf den Boden reichender Trichter zum Einfüllen der Säure, durch den andern eine einschenkelige Röhre, in welcher sich zur Entfernung der mit fortgerissenen Wasser- und Säuretheilchen eine Schicht Baumwolle befand, die mit den Liebig'schen Kugeln verbunden war. Letztere wurden nun nach einander mit alkoholischer Aetzkali-, Aetznatron-, Aetzlithion- und Aetzammoniak-Auflösung angefüllt, und erst beide Gase einzeln für sich, dann vereinigt hindurchgeleitet. Das reine Arsenwasserstoffgas brachte, abgerechnet einige weisse Flocken, welche sich am Ende der Operation zeigten, keine bemerkbare Veränderung der Flüssigkeiten hervor. Das reine Antimonwasserstoffgas wurde dagegen sogleich zersetzt und das Metall in Form braunschwarzer Flokken ausgeschieden. Dieselbe Erscheinung zeigt sich nun auch, wenn ein Gemisch beider Gase durch die geistigen alkalischen Auflösungen geleitet wird. Um den Grad der Empfindlichkeit des Verfahrens kennen zu lernen, wurden Gemenge von arseniger Säure mit 1,00—0,100 —0,010 und 0,001 Procent Brechweinstein in die Entbindungsflasche gebracht, und das mittels Zinks und Schwefelsäure entwickelte Gas durch die Liebig'schen Kugeln geleitet, in welchen sich *Liq. Ammon. caust. spirit.* befand. Ueberall fand sehr schnell eine Zersetzung des Antimonwasserstoffgases Statt, und es wurde selbst die letzte sehr geringe Beimengung von 0,001 Brechweinstein sogleich an der gelben Färbung der Aetzammoniakflüssigkeit und den nach einiger Zeit sich ausscheidenden schwarzbraunen Flocken erkannt, welche sich bei weiterer Behandlung als Antimon zu erkennen gaben. Zur Entscheidung der Frage, ob das Antimonwasserstoffgas hierbei völlig zersetzt werde, verband M. die Liebig'schen Kugeln mit einer Glasröhre, durch welche das aus der Ammoniakflüssigkeit tretende Gas streichen musste, und bildete mittels einer Alkoholflamme in ihr die bekannten Metallringe. Als diese, nach Bischoff's Angabe, mit Chlornatronflüssigkeit behandelt wurden, lösten sie sich sehr leicht bis auf einige kaum bemerkbare schwarze Flocken darin auf. Man kann also wohl mit Gewissheit annehmen, dass bei hinreichend vorgeschlagener Ammoniakflüssigkeit und vorsichtig geleiteter Gasentwickelung das Antimonwasserstoffgas völlig zersetzt und von dem Arsenwasserstoffgase getrennt werde.

Um die Einwirkung anderer geistiger Flüssigkeiten auf die genannten Gase kennen zu lernen, liess M. dieselben durch Holzgeist und Aldehyd streichen. Der Holzgeist wirkte weder für sich, noch mit Aetzkali und Aetzammoniak verbunden, bemerklich zersetzend auf das Arsenwasserstoffgas ein; dagegen veränderte sich bei längerem Durchstreichen von Antimonwasserstoffgas die Farbe der alkalischen Auflösungen, und es schied sich nach einiger Zeit das Metall in Form schwarzer Flocken aus. Ein Gemisch beider Gase reagirte auf Holzgeist-Aetzammoniak nicht bemerklich, in Holzgeist-Aetzkalilösung entstand eine graue Trübung und ein gleichgefärbter Niederschlag.

Wurde Aldehyd mit Aetzkali geschüttelt und durch die klare Flüssigkeit Arsenwasserstoffgas geleitet, so zeigte sich keine Verän-

Digitized by Google

derung; mit Antimonwasserstoffgas gab sie aber eine braunschwarze Trübung und einen gleichen Niederschlag. Aldehyd-Aetzammoniakflüssigkeit zeigte auf Arsenwasserstoffgas keine bemerkliche Einwirkung, dagegen wurde sie beim Durchstreichen des Antimonwasserstoffgases sehr bald gelblich, dann braun gefärbt und liess braunschwarze Flocken fallen.

Man sieht also, dass auch alkalische Holzgeist- und Aldehydlösungen die Eigenschaft besitzen, das Antimonwasserstoffgas zu zersetzen und das Metall auszuscheiden. Doch möchten die zuerst erwähnten weingeistigen alkalischen Auflösungen sowohl in Hinsicht ihrer leichteren Beschaffung, als ihrer grösseren Empfindlichkeit in der Praxis vorzuziehen sein. *(Arch. der Ph. XXXIV. p. 19—22.)*

Euphorbiasäure, von Riegel.

Bei einer Untersuchung der *Euphorbia Cyparissias* hat der Verf. darin eine neue Säure entdeckt, die er Euphorbiasäure nennt. Zu Darstellung derselben ward die, von der Wurzel und den festen Stengeltheilen befreite, blühende Pflanze mit etwas verdünnter Essigsäure zerstossen, der Saft ausgepresst, zur Ausscheidung des Chlorophylls erwärmt, und dieses durch Filtriren entfernt; die klar filtrirte Flüssigkeit mit Ammoniak gefällt, der Niederschlag abfiltrirt und die klare Flüssigkeit durch Verdampfen eingeengt, mit Salpetersäure angesäuert und warm mit salpetersaurem Bleioxyd versetzt. Nach dem Erkalten findet man eine ziemliche Menge euphorbiasauren Bleioxyds in undeutlichen Krystallen abgeschieden, die Behufs der Isolirung der Säure mit etwas kaltem reinem Wasser abgespült, dann in kochendem aufgelöst und durch Schwefelwasserstoffgas zersetzt werden; das entstandene Schwefelblei wird mit der Flüssigkeit erhitzt und mit kochendem Wasser erschöpft. Die klar abfiltrirte Flüssigkeit wird durch Behandlung mit thierischer Kohle gereinigt, und die Säure durch langsames Verdunsten in ziemlich weissen, nadelförmigen Krystallen oder warzigen Gruppen erhalten. Sie ist geruchlos, reagirt und schmeckt sauer, ist leicht löslich in Wasser, etwas schwerer in Alkohol. Mit Kali giebt sie ein in weissen tafelförmigen Krystallen anschiessendes Salz von etwas salzigem, mildem Geschmacke, das etwas zerfliesslich und somit leicht löslich in Wasser ist. Mit Natron und Ammoniak liefert die Euphorbiasäure ebenfalls leicht lösliche, krystallinische Verbindungen. Die verdünnte Auflösung der Säure giebt mit basischem u. neutralem Bleiacetate weisse Niederschläge, mit Barytwasser einen weissen, in Salpetersäure löslichen, mit Silbernitrat einen weissen, in Salpetersäure und Ammoniak löslichen Niederschlag; Quecksilberoxydul und -Oxydsalze werden weiss, Kupfervitriol grünlichweiss gefällt. Die Auflösung des Kalisalzes fällt Zinnchlorür weiss, eben so Kalkwasser, Kalksalze und Brechweinsteinlösung, die Auflösung von Eisenoxydulsulphat grünlichweiss und Eisenchlorid isabellgelb.

Digitized by Google

Aus der durch Bleisalz von Euphorbiasäure und durch Schwefelwasserstoff von Blei befreiten Flüssigkeit erhielt R. durch Fällen mit Quercusdecoct einen Niederschlag, der feucht mit Kalkhydrat und Alkohol bei ganz gelinder Wärme behandelt wurde; durch den alkoholischen Auszug ward zur Entfernung des Kalks Kohlensäure geleitet, der Alkohol verdunstet, der Rückstand mit wenig Wasser behandelt, das eine sehr geringe Menge einer weissen Substanz (Alkaloid) zurücklässt. (*Jahrb. für prakt. Pharm. VI. p.* 165—166.)

Ueber Darstellung der Jodsäure, von Herberger.

Da die Jodsäure neuerdings auch medicinisch verwendet zu werden anfängt, schien dem Verf. eine Revision der verschiedenen Darstellungsmethoden in rein praktischer Beziehung nicht überflüssig. Es ergab sich, dass, wie schon Duflos fand, unter allen existirenden Methoden die Liebig'sche auch praktisch die vortheilhafteste sei. Folgendes sind die wesentlichen Resultate, zu denen H. in Bezug auf die einzelnen Methoden gelangte.

a) Methode des Entdeckers, H. Davy. Zerriebenes Jod wird in eine Flasche mit völlig trocknem sogenanntem Chloroxydgas (Davy) gebracht. (Auf 4 Th. Jods, das aus 10 Th. chlorsauren Kalis mit 40 Th. Chlorwasserstoffsäure von 1,105 spec. Gew. entbundene Gas-Quantum.) Die Einwirkung beginnt ziemlich rasch, schleppt sich aber langsam fort, und es entsteht, unter Erwärmen, eine schwerflüssige, oder halbstarre, gelbe, aus Chlorjod u. Jodsäure gemischte Masse, aus welcher durch Verdampfen bei gelinder Wärme ersteres verflüchtigt werden kann, während letztere als weissliche (durch Umkrystallisiren (s. u.) weiss und tafelförmig herstellbare) Masse im Rückstande verbleibt. Product aus 3 Unzen Jod: 1 Unze 2 Gran reiner Jodsäure; doch lässt sich das entbundene (unreine) Chlorjod, gesammelt, noch auf Jodsäure benutzen. Die Anwendung auf nassem Wege präcipitirten und behutsam getrockneten Jods erleichtert die Wechselwirkung.

b) Als man Joddampf und s. g. Chloroxydgas, beide trokken, von entgegengesetzten Seiten her in einen Glasballon treten liess, trat eine Gegenwirkung unter lebhafter Wärmeentbindung ein, gleichwohl entging ein namhafter Theil des Jods der Oxydation und der Bindung überhaupt. Es ist nämlich schwer, eine solche Temperatur herzustellen, dass nicht ein Antheil des Jods sich krystallinisch ablagert.

Was diesen beiden Verfahrungsarten noch zur Last gelegt werden kann, ist der Umstand, dass man von den gemischten Dämpfen des s. g. Chloroxyds und des Chlorjods beträchtlich zu leiden hat, und der Gefahr von Explosionen ausgesetzt ist. —

c) A. Connell gab 1830 an, das Jod mittels höchst concentrirter Salpetersäure in Jodsäure überzuführen. Duflos

Digitized by Google

(Centralbl. 1831. S. 619; vergl. auch 1833. S. 128) fand, dass die Salpetersäure höchst concentrirt und frei von salpetriger Säure sein müsse, weil diese auf Jodsäure reducirend einwirke.

Duflos erhielt mehr Jodsäure, als die Rechnung voraussetzen lässt, wenn das Product wasserfreie Jodsäure ist. Sie enthält jedoch, in dieser Weise dargestellt, Wasser. Der Wassergehalt der krystallisirten Säure ist noch unermittelt. Es entgeht aber bei dieser Bereitungsmethode eine namhafte Quantität von Jod, durchschnittlich $^1/_5$ bis $^1/_4$ der angewandten Jodmenge. Diesem Jodverluste kann man, nach Connell's späterer Angabe, dadurch vorbeugen, dass man zur Bereitung der Jodsäure ein Gefäss anwendet, welches die 40 bis 50 fache Capacität von der angewandten Salpetersäure hat, so dass sich das verflüchtigte Jod an der grossen Wandfläche condensiren und wieder in die Säure zurückwaschen lässt; auch empfiehlt er, das Kochen durch die kleine Flamme einer Spirituslampe zu unterhalten, so dass die Gefässwände möglichst wenig erhitzt werden. Poulenc (*J. de Ph. et de Ch.* 1842. *p.* 508) hat in neuester Zeit dieses Verfahren wieder aufgegriffen, und theilt darüber im Wesentlichen Folgendes mit. Er bereitet sich durch Destillation von geschmolzenem Salpeter und mehrere Stunden hindurch, Behufs thunlichster Entwässerung, gekochten Schwefelsäurehydrats — zu gleichen Theilen — möglichst concentrirte Salpetersäure mit der Vorsicht, die Vorlage stets abgekühlt zu erhalten, um die neben der ausgeschiedenen Salpetersäure erzeugten Dämpfe von salpetriger Säure, so viel als möglich, zu fixiren. Aus 3500 Grm. Salpeters und eben so viel Schwefelsäurehydrats erhielt er 2000 Grm. heftig rauchender, concentrirtester, salpetrigsäurereicher Salpetersäure, womit er 250 Grm. Jods binnen einigen Stunden in 375 Grm. Jodsäure überführen konnte. Um diese zu gewinnen, brachte er in einen langhalsigen Kolben 25 Grm. Jods und 80 Grm. der erwähnten Salpetersäure, erhitzte mit wenigen glühenden Kohlen, oder noch besser im Wasserbade, goss, nachdem die rasch eintretende Reaction vorüber war, die wirkungslos gewordene, über dem unangegriffenen Theile des Jods befindliche, zu wasserhaltige Salpetersäure ab, und füllte ein dem zuvor angewandten gleiches Quantum concentrirter Salpetersäure nach. Der, nach zur Genüge wiederholter derartiger Operation gebliebene Rückstand (Jodsäure) ward in einer Porcellanschale durch Erwärmen von überschüssigem Jod befreit, und, in destillirtem Wasser gelöst, unter Zufügung einer kleinen Quantität einer etwas schwächern Salpetersäure (nach Boutin), oder, indem man die syrupdicke Lösung an der Luft verdunsten liess (Sérullas), zum Krystallisiren gebracht. Ersteres führt schneller zum Ziele, auf letzterem Wege erhält man schönere Krystalle. Zieht man vor, die mit etwas Salpetersäure versetzte rohe Jodsäure unter Umrühren bei gelinder Wärme auszutrocknen, so erhält man ein sandig-krystallinisches, schön weisses Product.

Die s. g. rohe Jodsäure hat gewöhnlich, wegen interponirter Jodtheilchen, ein röthliches Ansehen: das zuletzt erfolgende Anrühren mit Salpetersäure bezweckt die endliche Oxydation, — das Aussetzen der

Digitized by Google

wässerigen Jodsäurelösung an die Luft aber die Verflüchtigung dieser Jodpartikelchen; auch gelingt es nie, durch beschleunigtes Abdampfen die Jodsäure in deutlichen Krystallen zu erhalten.

In der Voraussetzung, dass die krystallisirte Jodsäure 1 Atom Wasser enthalte, mussten 250 Grm. Jods 345 Grm. kryst. Jodsäure liefern. Poulenc giebt an, 375 Grm. erhalten zu haben. Herberger hat bei exakter Wiederholung seiner Vorschrift, aus 3 Unz. reinen Jods 3 Unzen 372 Gr. ganz weisser, schön kryst. Jodsäure erhalten, — die Berechnung ergab, unter der obigen Voraussetzung, bezüglich des Wassergehalts, 4 Unzen 69 Gr. — Die successive Behandlung des Jods mit Salpetersäure beschränkt sonach einigermaassen den bei diesem Verfahren unvermeidlichen Jodverlust. Zu den Nachtheilen dieses Verfahrens ist noch der Umstand zu zählen, dass alle durch Oxydation von Jod mittels Salpetersäure erhaltene Jodsäure von jener hartnäckig etwas zurückhält. — Die erwähnte Methode ist ferner kostspielig, weil verhältnissmässig viel reine, concentrirteste, — ziemlich theure — Salpetersäure angewendet werden muss, und stets ein namhafter Ausfall an Jod Statt findet. — Die unter stetem Umrühren ohne spätern Salpetersäurezusatz getrocknete, hierauf wieder in Wasser gelöste und umkrystallisirte Säure hat sich als die reinere erwiesen. —

d) Eine von Sérullas (Centralbl. 1831. S. 19) vorgeschlagene Bereitung gründet sich auf die Zersetzung des Jodchlorids durch Wasser in Jodsäure und Chlorwasserstoffsäure, welcher Process einfach durch Schütteln des mit Chlor möglichst gesättigten Jodchlorids unter einer kleinen Menge Wassers oder besser einer Lösung von Jodchlorid mit Glasstücken erfolgt. Damit bezweckt man die Pulverisirung des Jodchlorids, seine Umsetzung in Jodsäure und seine Trennung von beifindlichem Jodchlorür. Sofort wird das Pulver von der Flüssigkeit möglichst befreit, und in einer Schale mit kleinen Antheilen Alkohols oder Aethers successiv versetzt. Der feste Theil wird in kürzester Zeit weiss, die überstehende Flüssigkeit färbt sich gelb. Man setzt die Operation fort, bis der Alkohol oder Aether sich nicht mehr färbt. Die Jodsäure bleibt jetzt weiss als Bodensatz zurück, und fühlt sich sandig-krystallinisch an. Die Darstellung des erforderlichen Jodchlorids, das man überdiess stets nur mit vielem Jodchlorür gemischt erhält, und dessen Gewinnung mannichfache Unannehmlichkeiten darbietet, die durch den Aufwand an Alkohol oder Aether vermehrten Kosten, und die höchst geringe Ausbeute (H. erhielt in zwei Versuchen nur $^1/_7$ und $^1/_6$ Jodsäure im Verhältnisse zur angewandten Jodmenge) haben diesem Verfahren mit Recht den Stab gebrochen.

e) Jodsaures Natron (das man durch Zersetzung von Chlorjod oder besser von einer durch Behandlung von Jod mit Wasser und Chlorgas nach Liebig (Centralbl. 1831. S. 542) dargestellten wässrigen Mischung aus Chlorwasserstoffsäure, Jodsäure und Jod, mit (kohlensaurem) Natron erhält), wird in Wasser gelöst, und in der Hitze durch überschüssige Kieselfluorwasserstoffsäure zerlegt.

Digitized by Google

Das Kochen wird bis zum Verschwinden alles Geruchs nach letzterer Säure fortgesetzt. Die zuletzt erhaltene syrupdicke, wegen Rückhalts an etwas Kieselfluornatrium schwer filtrirbare Flüssigkeit wird bei gelinder Wärme abgedampft, und der Rückstand durch Umkrystallisiren gereinigt (Sérullas, Centralbl. 1830 S. 200). Dieses Verfahren ist ziemlich lucrativ, aber nach Liebig's und Duflos', so wie Herberger's Erfahrungen, sehr umständlich und zeitraubend; auch gelang es nicht, allen Rückhalt an Kieselfluornatrium zu entfernen.

f) Jodsaures Natron wird, in Wasser gelöst, mit concentrirter Schwefelsäure, und zwar mit wenigstens dem Doppelten der Menge, welche zur Sättigung des Natrons erforderlich ist, 12 bis 15 Minuten lang gekocht; die hierauf hinlänglich concentrirte Flüssigkeit wird filtrirt und in einem Trockenofen bei + 20° bis 25° C. der Krystallisation überlassen, welche sehr bald erfolgt. Die erhaltene Krystallmasse wird mit wenig Wasser abgewaschen, getrocknet und gepresst, wo sie sich in kleine glänzende Krystalle zertheilt. In der Mutterlauge bleiben die Schwefelsäure, das schwefelsaure Natron und ein wenig Jodsäure, deren Abscheidung nicht vollständig sein kann. (Sérullas a. a. O.). Nach Sérullas erhält man auf diese Weise die Jodsäure unmittelbar völlig rein. Um sie, oder das nach *e*) erhaltene Product, in wohlausgebildeten Krystallen zu erhalten, versetzt man die wässerige Lösung mit etwas Fluorwasserstoffsäure, oder, in etwas verdünnterem Zustande, mit Schwefel-, besser mit etwas Salpetersäure, und überlässt das Ganze der freiwilligen Verdampfung, im Falle man nicht vorzieht, die zur Syrupsdicke eingedampfte wässerige Lösung der Jodsäure an einem trocknen Orte der Ruhe zu überlassen, wobei dann die Jodsäure allmälig in Form hexagonaler Platten sich ausscheidet. Liebig überzeugte sich, dass die Anwendung der Schwefelsäure einen bedeutenden Jodverlust nach sich zieht. Als er 1 Th. jodsauren Natrons in 1 Th. Schwefelsäure, die mit ihrem gleichen Gewichte Wassers verdünnt war, in der Hitze auflöste und die Auflösung auf einem Sandbade verdunsten liess, erhielt er Krystalle, die, in einer Porcellanschale an die Luft gestellt, nach einiger Zeit wieder zu einer weissen, nicht krystallinischen Masse gerannen. Er ist darnach geneigt, anzunehmen, dass ihm das fragliche Verfahren Krystalle von wasserfreier Jodsäure geliefert habe, die an der Luft eine hinlängliche Menge Krystallwassers angezogen haben und dann aufs Neue fest geworden seien. — Diese Erscheinung hat H. nicht beobachtet, wenn er die Jodsäurelösung, in Syrupsdicke, spontan verdunsten liess. Es gelang H. nicht, die Jodsäure gänzlich frei von allem Rückhalte an fremdartiger Säure (Fluorwasserstoffsäure, Schwefelsäure u. s. f.) zu erhalten, wenn er die Reinigung durch blosses, wiederholtes Umkrystallisiren erzielen wollte. 3 Unzen Jod gaben nach *e*) 3 Unzen 75 Gran wasserhaltiger, weisser Jodsäure; nach *f*) nur 2 Unzen 64 Gran bis 2 Unzen 102 Gran.

g) Die nach allen bisherigen Erfahrungen lucrativste und relativ billigste Darstellungsmethode ist die Liebig'sche (Centralbl. 1831. S. 542), wornach die Jodsäure aus jodsaurem Baryt durch Schwe-

Digitized by Google

felsäure ausgeschieden wird. Zur Darstellung dieses Salzes versetzt man die Lösung von jodsaurem Natron und Chlornatrium, die so lange neuerdings mit Chlor behandelt worden sein muss, als noch Jod bei Zusatz von kohlensaurem Natron sich ausscheidet, mit Chlorbaryum bis zu aufhörendem Niederschlage, wäscht den gebildeten weissen Niederschlag auf einem Filter wohl mit Wasser aus, und trocknet ihn. 9 Th. trocknen jodsauren Baryts werden nun mit 2 Th., zuvor mit dem 10 bis 12fachen Gewichte Wassers verdünnter, Schwefelsäure ½ Stunde lang gekocht; der gebildete schwefelsaure Baryt wird abfiltrirt, die in der Lösung befindliche freie Jodsäure aber bis zur schwachen Syrupsconsistenz abgedampft, und in diesem Zustande an der Luft mehre Tage stehen gelassen, wo sich dann bald ganz durchsichtige, regelmässige, an Grösse beständig zunehmende Krystalle von wasserhaltiger Jodsäure bilden*. Die abgegossene Lauge liefert, bei gleicher Behandlung, bis auf die letzte Quantität schöne Krystalle. Ward jedoch die Jodsäurelösung ursprünglich zu stark concentrirt, ehe man sie der freiwilligen Verdunstung überliess, so pflegt sie zu einer weissen Masse zu gerinnen, die neuerdings in Wasser gelöst, und dem Erfordernisse gemäss zur Krystallform übergeführt werden muss. Drei Unzen Jod lieferten, bei genauer Einhaltung dieses, in seiner Ausführung nicht belästigenden Verfahrens 4 Unzen 19 Gr. krystallisirter Jodsäure.

k) Bohlig (Centralbl. 1834. S. 365) empfiehlt, in erwärmte Aetzkalilauge von 1,33 spec. Gew. Jod bis zu geringem Ueberschusse einzutragen, die jodkaliumhaltige (besonders gesammelte und benutzte) Flüssigkeit von dem sich ausscheidenden, schwerer löslichen, jodsauren Kali zu trennen, letzteres auf dem Filter mit wässerigem Weingeiste auszuwaschen, zu trocknen, in kochendem Wasser zu lösen, mit Chlorbaryum bis zu aufhörendem Niederschlage zu zersetzen, und den also gewonnenen jodsauren Baryt durch Schwefelsäure Behufs der Ausscheidung der, sofort durch Krystallisation etc. zu reinigenden Jodsäure zu zerlegen.

Die Löslichkeit des jodsauren Kalis in Wasser, so wie in einer Jodkaliumlösung ist nicht so gering, und darnach vermindert sich schon die Ausbeute an jodsaurem Kali, während bekanntlich die Reindarstellung des Jodkaliums auf diesem Wege, um der unvollständigen Zersetzbarkeit des jodsauren Kalis in der Glühhitze willen, Schwierigkeiten unterworfen ist. Die Trennung des jodsauren Kalis vom Jodkalium kann nur durch starken Weingeist, von dem eine ziemliche Quantität erforderlich ist, genau bewerkstelligt werden, ausserdem

---

* Nach Davy's Ansicht könnte durch Zersetzung eines jodsauren Salzes mittels Schwefelsäure etc. kein von schwefelsaurer Jodsäure (Doppelsäure) freies Educt erzielt werden. Herberger hat, bei genauer Befolgung obiger Vorschrift, nicht beobachtet, dass die ausgeschiedene Säure andere, als die der reinsten Jodsäure zukommende Eigenschaften dargeboten hätte. Auch Ueberjodsäure bildet sich dabei nicht.

Digitized by Google

geht auch an Jodkalium verloren, wenn das jodsaure Kali nicht scharf davon abgeschieden wird. Die Methode liefert unstreitig ganz reine Jodsäure, aber sie steht, — das jodsaure Kali bilde nun im gegebenen Falle das Haupt- oder blos das Nebenproduct, — aus den entwickelten Gründen hinter dem Liebig'schen Verfahren zurück.

i) Versuche unter Anwendung chlorigsaurer Alkalien, dann Oxydationsversuche mittels Chromsäure u. a. haben wohl die Erzeugbarkeit von Jodsäure auf solchen Wegen, nicht aber die praktische Anwendbarkeit dieser Verfahrungsweisen dargethan. *(Jahrb. für prakt. Pharm. VI. S. 96—107.)*

Ueber Berlinerblaubildung, von Jacquemyns.

Der Verf. wurde von Rose bei seiner Anwesenheit in Gent auf den Cyangehalt der bei Erzeugung des Leuchtgases entstehenden Nebenproducte aufmerksam gemacht. In der Kalkmilch des Reinigungsapparates fand sich kein Cyan. Wohl aber gaben die ammoniakalischen Wässer, mit Schwefelsäure etwas übersättigt, durch Eisenoxydsalze einen reichlichen Niederschlag von Berlinerblau, nämlich 2 Litres der Flüssigkeit lieferten 1,5 Grm., so dass eine Anstalt von 8—9000 Flammen wohl täglich 2,7 Kil. Berlinerblau liefern könnte. Indessen ist das erhaltene Product nicht schön und die Mutterlaugen können nur durch kostspielige Verdampfung auf schwefels. Ammoniak benutzt werden, während man, ohne Darstellung von Berlinerblau, die ammoniakalischen Wässer nur geradezu mit Kalk destillirt und das Ammoniakgas in verd. Schwefelsäure auffängt. — Jedenfalls ist das Cyan der Gasanstalten durch Einwirkung von Ammoniak auf Kohle entstanden; eine Bildungsweise, auf die sich offenbar auch die gewöhnliche Darstellungsweise des Blutlaugensalzes u. s. w. zurückführen lässt. Lässt man Ammoniakgas über ein rothglühendes Gemenge von Kohle, Eisen und Kali streichen, so entsteht allemal Cyaneisenkalium, welches, mit Wasser ausgezogen, filtrirt, durch Schwefels. angesäuert, und mit schwefels. Eisenoxyd versetzt, ein sehr schönes Berlinerblau liefert. Bei der gewöhnlichen Darstellungsweise entweicht offenbar eine grosse Menge Ammoniak ganz unzersetzt. Diess brachte den Verf. auf die Idee, die Darstellung von Berlinerblau mit der Knochenverkohlung zu verbinden. Er erhitzte 1 Kil. lufttrockne Knochen in einer eisernen Retorte und leitete die flüchtigen Producte durch eine rothglühende eiserne Röhre, welche ein mit concentrirter Kalilauge befeuchtetes Gemenge von Kohle und Eisenfeile enthielt; mit dem Ende des Rohrs stand erst ein Kühlapparat für Condensation des Theers in Verbindung, von da gingen die Gase in verdünnte Schwefelsäure über, um das noch unzersetzte Ammoniak zurückzuhalten, ferner in eine Röhre mit Kali zu Absorption der Kohlensäure, und endlich wurde der nicht absorbirte Gasrest in einem Gasometer gesammelt. Die Producte des Versuchs waren folgende: In der Retorte fanden sich

Digitized by Google

640 Gr. Knochenkohle. Das Gemenge im Eisenrohre wurde mit Wasser ausgezogen u. s. w. und gab 1,86 Gr. schönes Berlinerblau; im Gasometer hatten sich 126 Litres eines ganz ammoniakfreien, geruchlosen, ohne Geruch und mit sehr schwachem Lichte verbrennenden Gases gesammelt. In einem andern Versuche, wo die Retorte und Röhre stärker und kürzere Zeit erhitzt worden waren, brannte jedoch das Gas sehr hell. — Da man auf diese Art offenbar nicht weniger Thierkohle erhält, als früher, so ist das Berlinerblau ein reines Nebenproduct, welches sehr wenig kosten wird, wenn man durch das eiserne Rohr nur so lange Gas leitet, dass alles Kali wirklich benutzt wird. Das schwefelsaure Ammoniak in der Vorlage ist sehr wenig gefärbt und hinreichend frei von Theer, um sogleich als Dünger benutzt werden zu können. Bei Ausführung der Methode im Grossen würde ohne Schwierigkeit der Cylinder mit dem Gemenge von Kohle, Eisen und Kali in demselben Ofen, wie die Verkohlungsretorten angebracht werden können, wobei man die Retorten nun auf ähnliche Art mit einer gemeinschaftlichen Vorlage zu versehen hätte, wie diess bei der Leuchtgasfabrikation geschieht. Aus dieser Vorlage würden die Gase durch den Cylinder und von da der Reihe nach in den Theercondensator, in die Säure zu Absorption des Ammoniaks, in den Kalkreinigungsapparat und zuletzt in den Gasometer gehen. Durch Anwendung dieser Methode würde bei gehöriger Dichtigkeit der Apparate auch aller üble Geruch der Knochenverkohlungsanstalten wegfallen und ammoniakalische Düngesalze zu wohlfeilen Preisen erzeugt werden. *(Ann. de Chim. et de Phys. trois. Sér. VII.* 1843. *Mars. p.* 295—298.*)*

Kleinere Mittheilungen.

Leberthranseife, nach Deschamps. Als eine sehr wirksame und in weit angenehmerer Weise als das Oel selbst zu administrirende Form des Leberthrans empfiehlt Deschamps eine aus 600 Gr. Leberthran, 80 Gr. Aetznatron und 20 Gr. Wasser gebildete nicht alkalische Seife. Dieselbe kann unmittelbar zum Verbinden gebraucht werden. Man kann sie mit Spiritus von 90° zu gleichen Theilen zu einem opodeldocartigen Balsam verarbeiten. Ferner wird ein Gemenge von 30 Gr. dieser Seife mit 4 Gr. Wasser und 4 Gr. Jodkalium empfohlen, endlich für den innern Gebrauch vorzüglich Pillen. Die Pillen werden mit etwas Traganth geformt, darauf in dicken Honig getaucht, und in Traganthpulver gewälzt. Sie sind dann ganz geruchlos. (*Gaz. des hopit. T. V. No.* 49.)

Die Mineralquellen von Zaizon in Siebenbürgen, welche sich durch ihren bedeutenden Jodgehalt auszeichnen, enthalten nach Miller und Schnell in 1 Civilpfund:

	Ferdinandsbrunnen.	Franzensbrunnen.
Chlornatrium	4,698 Gran	0,614 Gran
Jodnatrium	1,914 „	0,062 „

Digitized by Google

	Ferdinandsbrunnen.	Franzensbrunnen.
Kohlens. Natron	10,110 Gran	3,172 Gran.
„ Kalk	3,519 „	1,564 „
„ Magnesia	0,843 „	0,421 „
„ Eisenoxydul	0,116 „	0,580 „
Schwefels. Natron	0,152 „	0,351 „
Kieselerde	0,125 „	0,301 „
Kohlensäure	8,072 „ od. 19,7 cub"	7,562 „ od. 16,3 c."

Beide Quellen sind kalt, von 7,5—8° R. (*Oesterr. medic. Wochenschr.* 1843. *No.* 20).

Alkaloidgehalt des *Extr. Chinae frigide paratum.* Winckler hat aus einer guten *Lima-China* (Huanuco) in dicken Röhren, welche nach genauer Untersuchung in einer Unze 3,5 Gr. Cinchonin, aber keine Spur Chinin enthielt, mit aller Sorgfalt ein kaltes wässriges Extract bereitet; er erhielt aus 76 Unzen fein pulverisirter Rinde (worin also 266 Gr. Cinchonin) durch zweimalige Ausziehung mit resp. 192 und 128 Unz. dest. W. u. rasche Abdampfung der vereinigten und geklärten Auszüge im Wasserbade 8½ Unzen Extract von starker Honigconsistenz und dunkelrothbrauner Farbe, starkem Chinageruche, angenehm bitterm Geschmacke, welches sich fast ohne Rückstand in W. löste. 100 Gr. davon lieferte sowohl durch Behandlung mit Alkohol und Kalkhydrat u. s. w., als durch verdünnte Schwefelsäure und Kalkhydrat u. s. w. genau 3 Gr. reines und trocknes Cinchonin. Das ganze Extract enthielt also nur 122,4 Gr. Cinchonin. Aus dem Rückstande der Rinde liessen sich auch durch Behandlung mit verdünnter Schwefels. u. s. w. noch 142 Gr. Cinchonin abscheiden. — Wahrscheinlich ist jedoch das Verhältniss des ins Extract übergehenden Alkaloids nach der Rindensorte und der angewendeten Wasserquantität verschieden. (*Jahrb. für pr. Ph. VI. p.* 32—34.)

Eisenjodür. Die jedenfalls zweckmässigste und den Kranken meist angenehme Form der Anwendung des Eisenjodürs ist nach C. Hoffmann die allemal frisch bereitete wässrige Lösung. Man reibt 8 Gr. Jod mit 2 Gr. Eisenfeile und wenig dest. W. zusammen und erhält so 10 Gr. Eisenjodür, das man filtrirt und nach Erforderniss durch dest. W. verdünnt. (*Jahrb. für pr. Pharm. VI. p.* 168.)

Chlorophyll narkotischer Pflanzen. Jahn, der sich bisher nicht ganz von der völligen Ueberflüssigkeit des Chlorophylls und Eiweisses in den narkotischen Extracten hatte überzeugen können, besonders weil er einmal von einem solchen Chlorophyllabsatze narkotische Wirkungen gesehen zu haben glaubte, hat sich die Mühe gegeben, das Chlorophyll von *Hyoscyamus* und *Belladonna*, nach Auflösung in Weingeist, Wiederausfällung durch W. und gehörigem Auswaschen mit Wasser, besonders zu prüfen. Er fand, wie zu erwarten war, dass die spirituöse Auflösung des Chlorophylls, oder damit zusammengeriebenes Mandelöl in das Auge gebracht, nie eine Spur von Erweiterung der Pupille bewirkte. (*Arch. der Pharm. XXXIV. p.* 5—8.)

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Hirschfeld.**

Digitized by Google

Pharmaceutisches Central Blatt.

28. Juni 1843. № 29.

Redaction: Dr. A. Weinlig.

INHALT. Untersuchung einer süssen Substanz von den Blättern der Linde, von LANGLOIS. — Vergleichende Untersuchung mehrer Sassaparillsorten, von CL. MARQUART. — Bemerkungen über die Harngährung von JACQUEMART. — Untersuchung der Blüthen von *Linaria vulgaris Bauh.*, von RIEGEL. — Fortgesetzte Untersuchungen über die Kakodylreihe, von BUNSEN. (Fortsetzung von S. 406 des vorigen Jahrgangs).

KL. MITTH. Weinsteinsaures Natron. — BENTLEY'sche Extracte. — Schwefelsaures Ammoniak im rohen krystall. Salmiak. — Flüssigen Opodeldoc, *Liniment. saponato-camphor. Liq.* — Kupfer im *Lactucarium gallicum.* — Verhalten von Mannit und Glycerin zu Platinschwarz. — *Syrup. Rubi Idaei.* —

Untersuchung einer süssen Substanz von den Blättern der Linde, von LANGLOIS.

Im vorigen trocknen Sommer, besonders während des Juni, bedeckte sich (in der Gegend von Strassburg) die obere Fläche der Lindenblätter mit einer dickflüssigen süssen Ausschwitzung, welche so reichlich war, dass sie zu gewissen Tagesstunden wie ein Regen herabtropfte. Eine mittelgrosse Linde hätte leicht mehrere Kilogramme liefern können. Aehnliche, aber nicht näher untersuchte, Secretionen wurden auch an anderen Bäumen beobachtet, besonders reichlich am Nussbaume. Der Verf. unterwarf das süsse Product der Lindenblätter einer nähern Untersuchung.

Das süsse Princip dieses Exsudates löst sich vollständig in Wasser, die filtrirte Lösung scheidet beim Abdampfen ein wenig Eiweiss aus und giebt dann einen schwach gefärbten Syrup. Dieser Syrup, etwas verdünnt, röthet Lakmus schwach, fällt basisch essigsaures Blei reichlich, giebt mit kieselsaurem Kali nach einigen Stunden einen gallertartigen Niederschlag, desgleichen einen z. Th. in Salzsäure löslichen Niederschlag mit Barytwasser und Chlorbaryum durch schwefels. Eisenoxyd wird er gebräunt, von salpeters. Silber, Oxals. und oxals. Ammoniak sehr schwach gefällt. Concentrirte Schwefelsäure färbt ihn sehr dunkelbraun, Salzsäure weniger stark.

Digitized by Google

120 Grm. dieses Syrups von 35° Beaumé wurden mit einer gleichen Menge Wasser und mit wohl ausgewaschener Bierhefe versetzt, das Gemenge aber in eine Flasche gebracht, deren Hals durch ein Rohr mit einem Gasrecipienten in Verbindung stand. Bei der herrschenden Temperatur von 20 — 25° C. trat die Gährung bald ein und war in acht Tagen beendigt. Die Flüssigkeit wurde durch Fliesspapier filtrirt und destillirt; man erhielt 75 c. c. Alkohol von 14°,5 = 22 cub. c. absoluten Alkohol. So dass also 120 Gr. des Syrups so viel Alkohol gegeben haben, als 34 Gr. Rohrzucker. Der Destillationsrückstand wurde bis zur Syrupsdicke abgedampft, er wog dann 52 Grm., schmeckte schwach bitter, und schied beim Erkalten viel körnige Krystalle aus. In kochendem Alkohol löste er sich bis auf 6 Gr. Schleim oder Gummi auf. Aus der alkoholischen Lösung fiel beim Erkalten Mannit nieder. — Um die Säure des Syrups zu beseitigen, wurde derselbe mit Kreide und Thierkohle behandelt; dann durchgeseiht und concentrirt; beim Erkalten schied er fast ungefärbte Krystalle vom Ansehen und der Süssigkeit des Traubenzuckers ab. Man liess die Masse mehrere Tage mit kaltem Alkohol von 85 p. c. stehen. Sie löste sich zu etwa $^4/_5$ im Alkohol auf und die Lösung gab beim Verdunsten einen sehr süssen Syrup, aus welchem Traubenzucker krystallisirte. Das in kaltem Alkohol Unlösliche $^1/_5$ löste sich in kochendem Alkohol bis auf einen kleinen Schleimrückstand; das Aufgelöste war Mannit. — Beim Verbrennen gab die süsse Substanz eine Asche, in der sich kohlensaures Kali, kohlens. und schwefels. Kalk und Chlorkalium nachweisen liessen. Die organische Säure der Substanz ist wahrscheinlich Aepfelsäure oder Milchsäure.

Die untersuchte Excretion, welche offenbar ein durch Einwirkung der Luft und der Wärme verändertes Product des Pflanzensaftes ist (weshalb man nicht entscheiden kann, ob die verschiedenen Zuckerarten gleich ursprünglich darin vorhanden waren), bestand also aus: Traubenzucker, Schleimzucker, Mannit, Schleim, Pflanzeneiweiss, einer Spur von Gerbstoff, pflanzensaurem Kali und Kalk, schwefels. Kalk und Chlorkalium.

Biot hat die optischen Eigenschaften dieses Syrups untersucht, nachdem er ihn durch Fällung mit Bleiessig, Filtrirung und Verdünnung hinreichend durchsichtig gemacht hatte. Er fand eine Drehung der Polarisationsebene nach Rechts von 12°,134, welche durch Vermischung mit Salzsäure auf 4°,6 vermindert wurde. Es enthält also der Syrup zwei Zuckerarten, welche beide nach Rechts ablenken, von denen aber die eine, dem Rohrzucker analog, durch Salzsäure dieses Vermögen verliert, die andere aber, dem festgewordenen Traubenzucker analog, durch Salzsäurezusatz nicht irritirt wird; und zwar müssen beide Zuckerarten in dem Verhältnisse von 45 : 55 an der Totalablenkung, diese = 100 gesetzt, Antheil haben, wie sich durch Berechnung der Beobachtungen ergiebt. *(Ann. de Ch. et de Phys. trois. Sér. VII.* 1843. *Mars. p.* 348—354.*)*

Digitized by Google

Vergleichende Untersuchung mehrer Sassaparillsorten, von Cl. Marquart.

Mit je 250 Gran folgender Sassaparillsorten wurden folgende Versuche angestellt:

	Veracruz	Lissabon	Honduras	Lima	Caracas	Jamaica	Honduras (?)
Extractausbeute durch Infusion.	25 Gran.	14.	12.	36.	16.	28.	26.
Farbe des Infusums.	hellbraun.	braun ins Röthliche.	wenig hellbraun.	sehr roth.	hellbraun.	rothbraun.	rothbraun.
In Spir. vini rectif. lösen sich auf von dem Extracte.	23.	10.	10.	26.	12.	14.	18.
Der Rückstand enthält:	Schwefels.	Schwefels. und Eiweiss.	—	Schwefelsäure, Phosphors., Kali.	Gummi.	Kali u. Schwefelsäure.	Kali.
Extractausbeute durch Decoction.	32.	26.	24.	42.	22.	40.	—
Farbe des Decocts.	dunkelbraun.	röthlichbraun.	hellbraun.	dunkelroth.	braun.	rothbraun.	—
Von dem Extracte lösen sich in Weingeist:	25.	16.	12.	28.	12.	22.	—
Der Rückstand enthält:	Stärkmehl.	Stärkmehl.	Stärkmehl.	kein Stärkmehl.	Stärkmehl.	kein Stärkmehl.	—

Die weingeistigen Lösungen von allen erwähnten Sassaparillsorten reagirten ohne Ausnahme sauer; mit Kalkwasser entstand nirgends sogleich eine Trübung; selbst beim Stehen kein Niederschlag, wohl aber, mit Ausnahme der letzten und der Limasorte (welche selbst im Kochen nur unbedeutend gefällt wurden), durch Kochen ein ziemlich voluminöser Niederschlag. Oxals. Ammoniak gab bei allen Sorten gar keine oder nur eine sehr schwache Trübung und nach 24 St. einen geringen weissen Bodensatz. Essigsaures Bleioxyd fällte alle Lösungen (mit Ausnahme der ersten, welche sich nur stark trübte und nach 24 Stunden einen starken Bodensatz bildete) stark, der Niederschlag war rehfarbig, bei den beiden letzten Sorten chokoladenfarbig. Verschiedene Resultate gaben folgende Reagentien:

Digitized by Google

	Eisenchlorid.	*Quecksilberchlorid.*	*Schwefelsäure.*
Veracruz	dunkle Färbung. Nach 24 St. dunkle Färbung.	sehr schwache Trübung. Nach 24 St. Trüb. u. ein sich schwer senkender Absatz von hellbräunlicher Farbe.	keine Veränderung. Nach 24 St. keine Veränderung.
Lissabon	dunkle Färbung u. bedeutender Niederschlag. Nach 24 St. ein bedeutender grauer Bodensatz.	keine Trübung. Nach 24 St. Trübung und ein geringer hellerdfarbener Niederschlag.	sehr schwache Trübung. Nach 24 St. ein ger. Bodensatz.
Honduras	eine schwarzbraune Färbung. Nach 24 St. eine schwarzbraune Farbe nebst Niederschlag.	eine schwache Trübung. Nach 24 St. ein schwerer, fest aufsitzender erdfarbener Bodensatz.	keine Veränderung. Nach 24 St. keine Veränderung.
Lima	dunkelbraune, fast schwarze Färbung. Nach 24 St. schwarzbraune Färbung und starker Niederschlag.	keine Trübung. Nach 24 St. ein weisser schwerer Niederschlag.	keine Veränderung. Nach 24 St. ein starker voluminöser Niederschlag.
Caracas	schwarzbraune Färbung u. Niederschlag. Nach 24 St. dunkle Flüssigkeit und bedeutender graubrauner Niederschlag.	keine Veränderung. Nach 24 St. ein weisser fest aufsitzender Bodensatz.	keine Veränderung. Nach 24 St. ein geringer Niederschlag.
Jamaica	schwarzbraune Färbung und bedeut. Niederschlag. Nach 24 St. bedeutender grauer Bodensatz u. schwarzbraune Färbung.	keine Veränderung. Nach 24 St. ein weisser schwerer Bodensatz.	geringe Trübung. Nach 24 St. starker röthlichbrauner Bodensatz.
Honduras (?)	schwarzbraune Färbung und starker Niederschlag. Nach 24 St. bedeutender schwarzbrauner Niederschlag.	schwache Trübung. Nach 24 St. bedeutender leichter Bodensatz.	keine Veränderung. Nach 24 St. starker, kastanienbrauner Niederschlag.

Digitized by Google

Salpeters. Silberoxyd.	*Aetzammoniak.*	*Leimlösung.*
eine schwache Trübung. Nach 24 St. graue Färbung; kochend graubraun werdend; auf Zus. v. Salpeters. entst. gelblichweisser Niederschl., der sich in Aetzammon. löste.	keine Veränderung. Nach 24 St. ein voluminöser Bodensatz.	keine Veränderung Nach 24 St. keine Veränderung
hellere Farbe u. starker Niederschlag. Nach 24 St. starker gelblichweisser Niederschl., der sich nicht in Salpeters., wohl aber in Aetzammon. löste.	keine Veränderung. Nach 24 St. ein geringer Bodensatz.	wie oben.
starker Niederschlag. Nach 24 St. ein starker weissgrauer Niederschlag, der sich blos in Aetzammoniak löste.	keine Veränderung. Nach 24 St. ein ziemlich starker voluminöser Niederschlag.	wie oben.
starker Niederschlag. Nach 24 St. starker weisser Niederschlag, der sich in Aetzammoniak löste.	keine Veränderung. Nach 24 Stunden kleine Kryställchen waren an den Wänden u. auf dem Boden angeschossen.	ein bedeutender Niederschlag. Nach 24 St. der N. hatte sich an die Wände u. an d. Boden fest anges.
ein bedeut. Niederschl. und bräunlichgelbe Färbung. Nach 24 St. ein bedeut. schmutzigweisser Niederschlag, der sich in Aetzammoniak löste.	keine Veränderung. Nach 24 St. keine Veränderung.	keine Veränderung
starker Niederschlag. Nach 24 St. starker, fleischfarbener Bodensatz, der sich in Ammoniak löste.	dunklere Färbung. Nach 24 St. dunkelbraune Farbe u. geringer weisser Bodensatz.	ein Niederschlag. Nach 24 St. hatte sich fest angesetzt.
starker Niederschlag. Nach 24 St. starker Bodensatz, der sich in Aetzammoniak löste.	dunklere Färbung u. Niederschlag. Nach 24 St. geringer fleischfarbiger Niederschlag.	ein Niederschlag.

(Jahrb. für prakt. Pharm. VI. p. 40—43.)

Digitized by Google

Bemerkungen über die Harngährung, von Jacquemart.

Bekanntlich verändert sich normaler Menschenharn, selbst bei + 32° ziemlich langsam; er trübt sich nach einigen Stunden, bildet einen leichten Absatz, hellt sich wieder auf und erst am 9ten oder 10ten Tage fängt er an mit Säuren zu brausen. Den 14 Tag giebt er im Mittel sein 9faches Volumen Kohlensäure. — Setzt man dem Urine nur 1 p. c. Hefe zu, so giebt er schon am 6ten Tage sein 7faches, am 7ten Tage sein mehr als 12faches Vol. Kohlensäure; bei 4 p. c. Hefenzusatz stieg die Kohlensäuremenge noch schneller; Zusatz von 2,5 p. c. Leim 30, beschleunigte die Zersetzung dass bereits den 2ten Tag fast das 7fache Volumen Gas entwickelt wurde. — Setzte man frischem Harne so viel kohlens. Ammoniak zu, dass dessen Kohlensäure 2 Vol. betrug, so erhielt man bereits am 4ten Tage 8,3 Vol., am 5ten 14,6 Vol. Gas. Einen ähnlichen beschleunigenden Effect hatte ein Zusatz von etwa 8 p. c. gefaultem Urin. — Man entleerte ein Gefäss der öffentlichen *pissoirs*, ohne die Unreinigkeiten an den Wänden abzulösen, nahm dann den Harn, welcher nur 20 Minuten darin verweilt hatte, filtrirte ihn mehrmals, und mengte ihn dann mit frischem Harn; schon nach 24 St. entwickelte das Gemenge mit Säuren 6 Vol. Kohlens. und in 2 Tagen war die Zersetzung beendigt. — Das kräftigste Beförderungsmittel der Zersetzung des Harns ist der weisse Absatz, welcher sich in den Gefässen bildet. Man sammelte denselben, trocknete ihn auf einem Filter und setzte 2 Gr. davon im feuchten Zustande zu 100 Gr. frischem Harn. Schon nach 7 Stunden gab der Harn 3,5 Vol. Kohlensäure und in 24 St. war die Gährung beendigt.

Der Grad der Zersetzung des Urins in den obigen Versuchen wurde durch Messung der entwickelten Kohlensäure auf folgende Weise bestimmt. In eine mit Quecksilber gefüllte und im Quecksilbertroge stehende graduirte Glasröhre liess man 5 Grade Harn eintreten und darauf ebenfalls 5 Grade etwas verdünnter Schwefelsäure. Durch leichte Bewegung der Röhre wurde die Mischung bewirkt. Die entwickelten Gasmengen liessen sich nun unmittelbar ablesen, nachdem, wie sich von selbst versteht, die Ausgleichung des innern und äussern Quecksilberniveaus vor sich gegangen war. Bei der Bestimmung nahm man stets an, dass die Flüssigkeit ein dem ihrigen gleiches Vol. an Kohlensäuregas verschluckt habe. (*Ann. de Ch. et de Phys. trois. Sér. VII.* 1843. *Fevr. p.* 149—151.)

Untersuchung der Blüthen von *Linaria vulgaris Bauh.*, von Riegel.

Der Verf. fand in 1000 Theilen : 748 Wasser, 133,5 Faser, 49,5 Schleim, 32 Zucker mit pflanzens. Kalk, 8 Eiweiss, 2,25 eisengrünenden Gerbstoff, 5,5 fetthaltiges Chlorophyll, 8 Anthoxanthin und

Digitized by Google

11,5 eines eigenthümlichen Farbstoffs, den er Aethokirrin zu nennen vorschlägt.

Bekanntlich sind die Linariablumen hier und da zum Gelbfärben verwendet worden. Der Farbstoff lässt sich am besten aus dem alkoholischen — mit Hülfe der Wärme bereiteten — Extracte der Blüthen darstellen, indem man dasselbe erst mit kaltem Wasser wäscht, darauf mit Alkohol auszieht, den Auszug verdampft und den Rückstand mit Aether behandelt, bei dessen Verdunstung der Farbstoff in krystallinischen Wärzchen zurückbleibt. Oder noch besser kann man das alkoholische Extract in heissem Wasser auflösen, die Lösung durch Kalkwasser fällen, den rothen Niederschlag mit Essigsäure behandeln, die entstandene Lösung verdunsten, den Rückstand mit Alkohol ausziehen, den Auszug durch Bleizucker fällen, den rothen Niederschlag durch Schwefelwasserstoff zersetzen, filtriren, das Filtrat verdunsten, den Rückstand mit Aether ausziehen. Durch Wiederauflösung in heissem Alkohol reinigt man den Farbstoff, der jedoch nur in blassgelben Wärzchen erhalten werden kann. Er ist geruch- und geschmacklos, leicht schmelzbar, wie es scheint unverändert sublimirbar, sehr schwer in Wasser, leichter in Alkohol, Aether und äther. Oelen, weniger leicht in fetten Oelen löslich. Die Lösungen sind blassgelb. Alkalien lösen den Farbstoff mit rother (Aetzammoniak und kohlensaure Alkalien mit dunkelgelber) Farbe und die Lösung wird von Säuren gelb gefällt; concentrirte Schwefelsäure giebt eine carminrothe, immer dunkler werdende Lösung; Salzsäure und Salpeters. geben ebenfalls in der Wärme rothe Lösungen, welche aber bald gelb werden. Die concentrirte wässrige Lösung des Farbstoffes wird von Zinnchlorür orangegelb, von essigsaurem Blei gelblichroth, von Kupfersalzen grünlichgelb, von salpeters. Quecksilberoxydul und Eisensalzen bräunlich, von Jodkalium und chroms. Kali gar nicht gefällt. Aus seiner Lösung in Aetzammoniak und kohlens. Alkalien wird der Farbstoff durch Alaun blassgelb gefällt.

Die mit Linariablüthen — am besten nach vorheriger Entfernung des Gerbstoffs durch Leim oder saure Milch — gefärbten Zeuge sind hellgelb, werden aber an der Luft schmutziggelb. (*Jahrb. f. pr. Pharm. V. p.* 148—151.)

Fortgesetzte Untersuchungen über die Kakodylreihe, von Bunsen. (Fortsetzung von S. 406 des vorigen Jahrgangs.)

Höhere Verbindungsstufen des Kakodyls:

20. Kakodylsäure (Alkargen). Diese Säure bildet sich unter heftiger Wärmeentwickelung durch langsame Verbrennung des Kakodyls und seiner Oxyde. Das freie Radikal, indem es in diese Verbindung übergeht, durchläuft dabei unter fortwährender Aufnahme von Sauerstoff die intermediären Oxydationsstufen, und verwandelt sich in

Digitized by Google

eine zähe, syrupsdicke Flüssigkeit, in der die Säure zum grössten Theile mit dem Oxyde zu einer salzartigen Verbindung vereinigt bleibt. Diese zähe Masse löst sich in wenig Wasser auf; bei grösserer Verdünnung aber zerfällt sie in Parakakodyloxyd, das sich am Boden als eine ölartige Flüssigkeit aussondert und in aufgelöste Kakodylsäure, welche noch eine beträchtliche Menge des Oxyds zurückhält. Eine ähnliche Zersetzung erfolgt durch Destillation der ursprünglichen Flüssigkeit bei 120° — 130° C. Das Parakakodyloxyd geht dabei grösstentheils über, während ein Gemenge der salzartigen Oxydverbindung mit freier Kakodylsäure in der Retorte zurückbleibt. Das mit der Säure verbundene, in der erwähnten zähen Flüssigkeit enthaltene Kakodyloxyd wird bei gewöhnlicher Temperatur nur äusserst schwierig oxydirt. Leitet man indessen einen ununterbrochenen Strom Sauerstoff oder Luft bei einer Temperatur von 60°—70° mehrere Tage lang hindurch, so verwandelt sich der grösste Theil der Masse in Krystalle von Kakodylsäure, wiewohl es niemals gelingt, die letzten Spuren des Oxyds auf diese Weise mit Sauerstoff zu verbinden.

Um dieses Oxyd zu entfernen, unterwirft man die Masse der Destillation, bis die Temperatur ungefähr auf 130°—140° gestiegen ist, wobei noch eine kleine Menge Parakakodyloxyd übergeht. Die in der Retorte nach dem Erkalten zurückbleibende Masse giebt, zwischen Löschpapier gepresst, ein Product, das durch zweimaliges Umkrystallisiren aus wasserfreiem Alkohol völlig rein erhalten werden kann. Allein die auf diesem Wege erhaltene Ausbeute pflegt nur gering zu sein, da sich ein nicht unbeträchtlicher Theil des Kakodyloxyds verflüchtigt.

Alle Uebelstände lassen sich vermeiden, wenn man die Oxydation durch Quecksilberoxyd bewirkt. Bringt man diese Stoffe unter einer Wasserschicht mit einander in Berührung, so findet eine solche Temperaturerhöhung Statt, dass die ganze Masse nach wenigen Augenblicken ins Kochen geräth, wenn man sie nicht von aussen abkühlt oder kaltes Wasser hinzugiesst. Sobald das Gemisch den Geruch nach Kakodyloxyd völlig verloren und sich nach einiger Zeit geklärt hat, giesst man den flüssigen Theil von dem reducirten Quecksilber ab und fügt, um das gebildete kakodylsaure Quecksilberoxyd zu zersezzen, so lange Kakodyloxyd tropfenweise hinzu, bis die Flüssigkeit bei dem Erhitzen kein Quecksilber mehr ausscheidet, und schwach alkarsinartig riecht. Die bei dem Abdampfen erhaltene und in Alkohol gelöste Masse liefert schon bei der ersten Krystallisation ein fast reines Product. Man gewinnt fast die ganze Menge an Säure, welche der Theorie nach erhalten werden kann.

Auch Kakodylsulfür verwandelt sich, der Luft ausgesetzt, in eine weisse Salzmasse, aus der Aether Kakodylsulfid unter Zurücklassung von reiner Kakodylsäure auszieht. Bunsen hat die Analyse des Alkargens mit chromsaurem Bleioxyd, so wie mit Kupferoxyd in einer Atmosphäre von Sauerstoff wiederholt und gefunden, dass die Verbindung nicht 5, sondern nur 4 Atome Sauerstoff enthält. Der Arsenikgehalt wurde bei den späteren Versuchen ebenfalls bedeutend höher

Digitized by Google

gefunden. Diese Differenz erklärt sich aus der Bildung von Chlorarsenik, welches bei der Oxydation des Alkargens durch chlorsaures Kali nicht ganz vermieden werden zu können scheint.

In folgenden Versuchen wurde das Arsen durch Verbrennung mit Zinkoxyd, Auflösen und Behandeln mit schwefligs. Natron und Schwefelwasserstoff, und Behandlung des gefällten Schwefelarsens mit Salpetersäure u. s. w. bestimmt.

C	17,44	17,24	17,39	4 =	303,42	17,63
H	5,01	4,82	5,04	14 =	74,88	5,07
As	56,27			2 =	940,00	54,25
O	21,28			4 =	400,00	23,05
	100,00				1718,30	100,00

Aus der Zusammensetzung der kakodylsauren Salze ergiebt sich, dass die freie Kakodylsäure ein Atom Wasser enthält, welches bei höheren Temperaturen nicht daraus abgeschieden, sondern nur durch Basen ersetzt werden kann. Die rationelle Formel derselben ist daher $H_2O + C_4 H_{12} As_2 O_3$.

Schweflige Säure, Oxalsäure, schwefelsaures Eisenoxydul, freies Wasserstoffgas und andere schwächere Reductionsmittel verhalten sich indifferent gegen die Säure. Phosphorige Säure dagegen, mit einer Lösung von Kakodylsäure erwärmt, entwickelt augenblicklich den penetranten Geruch des Kakodyloxyds, welches bei dem Kochen in weissen Dämpfen entweicht. Ebenso geht dieser Stoff bei der Digestion mit saurer Zinnchlorürlösung augenblicklich in Kakodylchlorür über, das sich sogleich durch seinen Geruch zu erkennen giebt. Eine ähnliche Reduction erfolgt bei dem Kochen einer wässerigen Lösung von Kakodylsäure mit metallischem Zink. Es entsteht dabei kakodylsaures Zinkoxyd und Kakodyloxyd.

Sehr merkwürdig ist das Verhalten der Kakodylsäure gegen die Wasserstoffsäuren. Leitet man über die völlig getrocknete Verbindung entwässertes Jodwasserstoffgas, so entsteht unter heftiger Erhitzung Wasser, Jodkakodyl und freies Jod, welches sich nach und nach in dem letzteren auflöst und eine weitere Zersetzung desselben bewirkt. Bromwasserstoffsäure bewirkt eine ähnliche Reaction. Schwefelwasserstoff dagegen erzeugt unter denselben Verhältnissen Kakodylsulfid, Wasser und freien Schwefel. Phosphorwasserstoff, Arsenikwasserstoff und Ammoniak sind ohne Einwirkung; Chlorwasserstoffgas endlich, in völlig entwässertem Zustande über die trockne Säure geleitet, verbindet sich damit zu einem der Säure entsprechenden basischen Superchlorid, das bei dem Abkühlen zu grossen strahligen Krystallen gesteht. Alle diese Reactionen sind von einer heftigen Wärmeentwicklung begleitet.

Weder rothe rauchende Salpetersäure, noch Salpetersalzsäure, ja nicht einmal ein Gemenge von Schwefelsäure und chromsaurem Kali greift die Kakodylsäure im mindesten an. Man kann diese Stoffe damit kochen, ohne dass weder der Wasserstoff, noch der Arsenik die geringste Oxydation erleidet. Selbst Chromsäure bewirkt nur dann eine von Feuererscheinung und heftiger Explosion begleitete Oxyda-

Digitized by Google

tion, wenn man sie im trocknen Zustande mit der Kakodylsäure erhitzt. Diese ungewöhnliche Beständigkeit des Radikals ist ganz geeignet, uns einen Begriff von der, alle Beispiele aus der unorganischen Natur übertreffenden energischen Verwandtschaftskraft zu geben, mit der die constituirenden Atome im Radikal zu einem Ganzen verschmolzen sind.

Trotz ihres grossen Arsengehaltes ist die Kakodylsäure nach directen Versuchen mit Thieren *nicht* giftig.

Die Kakodylsäure kann aus ihrer Auflösung in Alkohol in grossen, wohl ausgebildeten wasserhellen Krystallen erhalten werden, deren Form bereits früher genauer beschrieben wurde. Diese Krystalle sind an feuchter Luft zerfliesslich, an trockner beständig und ohne allen Geruch. Ihr Geschmack und ihre Reaction ist schwach säuerlich. Sie lassen sich, ohne Zersetzung und ohne Wasser abzugeben, bis zu 200° C. erhitzen. Bei dieser Temperatur schmelzen sie zu einer ölartigen Flüssigkeit, die erst bei 90° C. wieder zu einer strahlig krystallinischen Masse gesteht. Ueber diese Temperatur hinaus werden sie völlig zersetzt unter Bildung von arseniger Säure und Ausgabe stinkender flüchtiger, arsenikhaltiger Producte. Sie verbindet sich unter Verlust ihres Wasseratoms mit Basen zu eigenthümlichen Salzen, welche alle im Wasser löslich sind und aus Alkohol zum Theil krystallisirt erhalten werden können. Sie treibt Kohlensäure aus. Ihre Salze zersetzen sich bei höherer Temperatur, wie die freie Säure unter Entwicklung stinkender Zersetzungsproducte und Zurücklassung von kohlensauren und arseniksauren Salzen.

21. *Neutrales kakodylsaures Silberoxyd* wird am leichtesten durch Auflösen von reinem Silberoxyd in Kakodylsäure erhalten. Die mit einem Ueberschusse des Oxyds bis zur Trockenheit abgedampfte Masse löst sich leicht im Alkohol auf, aus dem sie bei dem Erkalten in grossen Krystallen anschiesst. Sie bildet lange, äusserst zarte, gewöhnlich concentrisch gruppirte geruchlose Nadeln, die an der Luft beständig sind, vom Lichte geschwärzt werden, und sich im Wasser in allen Verhältnissen lösen. Sie lassen sich bis 100° und darüber ohne Wasser auszugeben erhitzen, zersetzen sich aber bei einer nicht viel höheren Temperatur unter Ausgabe flüchtiger alkarsinartig riechender Producte, die sich von selbst an der Luft entzünden. Diese Zersetzung erfolgt noch unter der Temperatur, bei welcher sich das Silber mit Arsenik verbindet. Das zurückbleibende Metall ist daher arsenikfrei. Bei 100° enthält das Salz:

C	9,83	„	4	=	303,42	9,89
H	2,43	„	12	=	74,88	2,44
As	„	„	2	=	940,08	30,62
O	„	„	3	=	300,00	9,77
AgO	47,24	47,36	1	=	1451,61	47,28
					3069,99	100,00.

22. *Saures kakodylsaures Silberoxyd.* Behandelt man Kakodylsäure mit kohlensaurem Silberoxyd mehrere Tage lang in der

Digitized by Google

Wärme, und dampft man die Masse bis zur Trockenheit ab, so zieht Wasser aus derselben ein dreifach saures Salz aus, das dem eben betrachteten im Aeussern nicht unähnlich ist, das aber schwieriger und in undeutlicheren Nadeln krystallisirt. Die zur Analyse verwandte Substanz war im luftleeren Raume bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet:

C	13,76	12 =	916,8	14,02
H	3,53	40 =	249,6	3,82
As	„	6 =	2820,0	43,13
O	„	11 =	1100,0	16,82
AgO	22,08	1 =	1451,6	22,20
			6538,0	100,00

Es ist daher $= AgO + 3\,(C_4\,H_{12}\,As_2\,O_3) + 2\,H_2O$.

23. Kakodylsaures Silberoxyd mit salpetersaurem Silberoxyd. Vermischt man alkoholische Lösungen von Kakodylsäure und salpetersaurem Silberoxyd, so scheidet sich neutrales kakodylsaures Silberoxyd in grossen nadelförmigen Krystallen ab. Diese Krystalle erleiden unter der Flüssigkeit in wenigen Augenblicken eine Veränderung. Sie verwandeln sich in perlmutterglänzende Schüppchen, welche aus einer Verbindung des neutralen Salzes mit salpetersaurem Silberoxyd bestehen. Man wäscht dieselben so schnell als möglich durch Dekantation aus, und trocknet sie bei Ausschluss des Lichtes über Schwefelsäure. Sie färben sich am Lichte sehr schnell dunkelbraun. Für sich bis 100° erhitzt, so wie bei dem Kochen mit Wasser, erleiden sie dieselbe Veränderung. Bei 210° zersetzt sich das Salz mit einer kleinen Explosion, wie oxalsaures Silberoxyd. In Wasser löst es sich leicht, in absolutem Alkohol dagegen schwierig auf. Salpetersäure wird darin leicht durch ihre Reagentien erkannt.

C	6,16	6,01	4 =	303,4	5,88
H	1,51	1,41	12 =	74,8	1,44
As	„		2 =	940,0	18,07
O	„		3 =	300,0	5,77
AgO	55,84		2 =	2903,2	55,82
N_2O_5			1 =	677,0	13,02
				5198,4	100,00

24. Kakodylsaures Quecksilberoxyd kann nicht völlig rein erhalten werden, da es bei dem Auflösen in Wasser oder Alkohol in ein Gemenge verschiedener basischer und saurer Salze zerlegt wird. Dampft man eine Lösung von Kakodylsäure mit einem Ueberschusse von frisch gefälltem Quecksilberoxyd ab, so erhält man eine weisslichgelbe Masse, die mit Wasser oder Alkohol extrahirt stets eine trübe Lösung giebt, welche sich nicht klar filtriren lässt. Am reinsten noch erhält man das Salz, wenn man in einem Ueberschusse von concentrirter Kakodylsäurelösung frisch gefälltes Quecksilberoxyd auflöst. Das Salz krystallisirt dann bei dem freiwilligen Verdampfen der Lösung über Schwefelsäure aus. Es bildet weisse, zarte, wollig

Digitized by Google

gruppirte Nadeln, die mit Wasser oder Alkohol unter Abscheidung von Quecksilberoxyd gelb werden. Bei dem Erhitzen entweicht metallisches Quecksilber und ein Gemenge stinkender, nach Alkarsin riechender Producte.

25. Kakodylsaures Kupferoxyd mit Kupferchlorid entsteht bei dem Vermischen alkoholischer Lösungen von Kupferchlorid und Kakodylsäure. Ist die letztere im Uebermaasse vorhanden, so wird das Kupferchlorid vollständig ausgefällt. Es bildet sich ein schleimiger, grünlicher Niederschlag, der bei dem Kochen der darüber stehenden Flüssigkeit körnig wird, und eine grünlich-gelbe Farbe annimmt. Derselbe lässt sich leicht und vollständig mit Alkohol auswaschen. Er löst sich leicht in Wasser, kann aber durch Verdunsten daraus nicht krystallisirt erhalten werden. Bei dem Erhitzen stösst die Verbindung kakodylartig riechende Dämpfe aus, die sich von selbst an der Luft entzünden. Im Rückstande beibt Chlorkupfer, arsenigsaures Kupferoxyd, Arsenik und Kohle.

C	9,10	9,12	16 =	1213,1	9,10
H	2,13	2,14	48 =	299,5	2,25
As	„		8 =	3760,3	28,20
O	„		14 =	1400,0	10,50
Cl	23,12		14 =	3098,5	23,24
Cu	26,94		9 =	3561,3	26,71
				13333,3	100,00

Das Salz kann demnach als eine Verbindung von 2 At. saurem kakodylsaurem Kupferoxyd mit 7 At. Kupferchlorid betrachtet werden, nämlich: $2\,(CuO, 2\,KO_3) + 7\,CuCl_2$.

Die übrigen kakodylsauren Salze bieten kein besonderes Interesse dar. Die Säure giebt mit Kali eine zerfliessliche Verbindung, die bei dem Abdampfen aus wässrigen Lösungen in concentrisch strahligen, dem Wawellit ähnlichen Krystallgruppirungen anschiesst. Das Natronsalz ist dieser Verbindung durchaus ähnlich, aber an der Luft beständiger. Die übrigen Salze mit metallischer Basis können nicht krystallisirt erhalten werden, sondern bilden gummiartige Massen, die in Wasser und Alkohol in allen Verhältnissen löslich sind.

26. Kakodylsulfid*. Dieser merkwürdige Körper lässt sich am leichtesten durch directe Verbindung des Kakodylsulfürs mit Schwefel darstellen. Das durch dreimalige Destillation von Schwefelbaryum mit Chlorkakodyl erhaltene chlorfreie Sulfür, wird in einem mit Kohlensäure gefüllten Kolben über Chlorcalcium völlig von Wasser befreit, in einer ebenfalls mit Kohlensäure angefüllten Digerirflasche gewogen und mit $^1/_{7,564}$ seines Gewichts scharf getrockneten Schwefelblumen versetzt. Bei dem Erwärmen löst sich der Schwefel zu

* Die Verbindung entspricht der rationellen Formel $C_4\,H_{12}\,As_2\,S + C_4\,H_{12}\,As_2\,S_3$ und würde daher richtiger Kakodylsulfokakodylat genannt werden können.

Digitized by Google

einer schwach gelblich gefärbten Flüssigkeit auf, welche bei dem Erkalten völlig zu einem Aggregat weisser Krystallschuppen gesteht. Diese sind mit etwas freiem Schwefel oder mit einer kleinen Menge des Sulfürs verunreinigt. Sie enthalten ausserdem nicht selten Spuren von Kakodylsäure, welche man dadurch entfernt, dass man die Masse in erhitztem absolutem Alkohol auflöst und so lange Alkohol und W. hinzufügt, bis die Flüssigkeit bei 40° anfängt, Krystalle abzusetzen. Diese Vorsichtsmaassregel ist nothwendig, weil das Sulfür über 40° nicht durch Krystallisation gereinigt werden kann, da es sich bei höheren Temperaturen als eine Flüssigkeit aussondert. Die alkoholische Mutterlauge ist hinlänglich rein, um noch zur Darstellung der Kakodylschwefelsalze benutzt werden zu können. Da bei dieser Darstellung ausser dem Kakodylsulfid keine andere Substanz gebildet wird, so erhält man aus einem Atom der niederen Schwefelverbindung genau ein Atom des Sulfids, d. h. auf 100 Theile des ersteren 113,2 Theile des letzteren. Das Kakodylsulfid entsteht ausserdem bei der Oxydation des Sulfürs an der Luft. Zwei Atome dieser Verbindung nehmen dabei drei Atome Sauerstoff auf und verwandeln sich in eine feste Masse, die aus Krystallen von Kakodylsäure und aus Kakodylsulfid bestehen, welche sich durch wasserfreien Aether, worin nur das letztere auflöslich ist, leicht trennen lassen. Praktisch ist diese Methode nicht.

Eine dritte Art der Darstellung gründet sich auf das Verhalten der Kakodylsäure zum Schwefelwasserstoff. Leitet man einen Strom dieses Gases durch eine concentrirte alkoholische Auflösung der Säure, so entsteht eine weisse Fällung, welche aus einem Gemenge von Schwefel und Kakodylsulfid besteht. Behandelt man den Niederschlag mit schwachem Alkohol, so lösen sich die Schwefelverbindungen unter Zurücklassung des freien Schwefels zu einer Flüssigkeit auf, aus der bei dem Erkalten das Sulfid in Krystallen anschiesst.

Wendet man dagegen eine mit Wasser verdünnte alkoholische Lösung der Säure zu diesem Versuche an, so entsteht neben dem Sulfid auch noch eine nicht unbeträchtliche Menge Sulfür. Die Gegenwart von Wasser ist für diese Reactionen nicht erforderlich. Leitet man von Wasser befreites Schwefelwasserstoffgas über die vollkommen getrocknete Säure, so erfolgt dieselbe Reaction, wobei eine solche Erhitzung eintritt, dass das Gefäss, welches die Säure enthält, abgekühlt werden muss, um einer weiteren Zersetzung der gebildeten Producte vorzubeugen. Bei dem langsamen Abkühlen bildet das Kakodylsulfid grosse wasserhelle rhombische Tafeln, die bei schneller Krystallisation als eine zusammengehäufte Masse kleiner Prismen erscheinen, sich weich und fettartig zwischen den Fingern anfühlen lassen, an der Luft beständig sind, und einen penetranten Geruch nach *Asa foetida* verbreiten. Bei 50° schmilzt es zu einem farblosen Liquidum, das bei dem Erkalten zu einer krystallinisch-blättrigen Masse gesteht. Erhitzt man stärker, so entweicht Kakodylsulfür, mit etwas unzersetztem Sulfid gemengt. Der Rückstand färbt sich dabei gelblich. Bei dem Auflösen desselben in Alkohol scheidet sich etwas

Digitized by Google

Schwefel ab, während die Lösung nichts als unverändertes Sulfid enthält. Bei noch stärkerer Erhitzung destillirt die niedere Schwefelverbindung mit etwas Sulfid gemengt über, während Schwefel, dem eine kaum bemerkbare Menge Realgar beigemengt ist, sublimirt. In der Glühhitze bildet sich Schwefelarsenik und ein Gemenge stinkender Zersetzungsproducte. Bei dem Erhitzen an der Luft entzündet sich der Stoff, indem er zu Wasser, Kohlensäure, schwefliger Säure und arseniger Säure, welche als weisser Rauch entweicht, mit bläulich fahler Flamme verbrennt. In wässrigem und absolutem Alkohol löst er sich mit Leichtigkeit auf, in Aether dagegen schwieriger, in Wasses ist er unlöslich. Schwefelsäure löst ihn unter Entwicklung von schwefliger Säure und reichlicher Abscheidung von Schwefel auf. Chlorwasserstoffsäure löst ihn ebenfalls, jedoch wie es scheint, ohne merkliche Zersetzung. Seine mit Wasser verdünnte alkoholische Lösung zeigt ein sehr sonderbares Verhalten. Das Sulfid scheidet sich daraus bei einem gewissen Grade der Verdünnung in ölartigen Tropfen ab, welche sich in der ruhig stehenden Flüssigkeit bis 20° C. ohne fest zu werden abkühlen lassen, bei der leisesten Berührung der Flüssigkeit aber unter heftiger Erwärmung zu schönen Krystallen gestehen. Salpetersäure verwandelt den Stoff unter Abscheidung von Schwefel und Bildung von Schwefelsäure in Kakodylsäure. Braunes Bleisuperoxyd bewirkt dieselbe Zersetzung unter Absatz von Schwefel und Schwefelblei und unter Bildung von kakodylsaurem Bleioxyd.

(Beschluss folgt.)

Kleinere Mittheilungen.

Weinsteinsaures Natron. Bei der Bereitung des *Tartarus natronatus* unter Anwendung eines von Glaubersalz nicht ganz freien kohlensauren Natrons beobachtete Herzog nach beendigter Krystallisation des Natronweinsteins die Abscheidung einer sehr leichtlöslichen aus ganz feinen seidenglänzenden Prismen bestehenden filzigen Krystallmasse, welche sich bei näherer Untersuchung als weinsaures Natron erwies, welches in der That auch in zwei Analysen 26,93—27,01 p. c. Natron ergab, ganz übereinstimmend mit der Angabe von Dumas & Piria, dass das Salz = Ta, 2 NaO + 4 aq. sei. Dieses Salz muss sich allemal bilden — und dann natürlich zugleich etwas schwefels. Kali — sobald das zur Sättigung des Weinsteins verwendete kohlens. Natron Glaubersalz enthält; aber in der Regel ist die Mutterlauge entweder zu verdünnt und dann krystallisirt es gar nicht, oder zu concentrirt, und dann krystallisirt es mit dem Doppelsalze zugleich, ohne dass es bemerkt wird. (*Arch. der Pharm. XXXIV. p.* 1—4.)

Bentley'sche Extracte. Man hat bekanntlich von mehreren Seiten die mit Spiritus versetzten Kräutersäfte an die Stelle der Extracte setzen wollen, weil sie haltbarer seien. Baldenius hat 1838 dergleichen Präparate mit Absynthium, Chelidonium, Kirschlorbeerblättern und Bilsenkraut angefertigt, und bis jetzt in gut verkorkten u. zugebundenen Gläsern an kühlen u. dunkelen Orten aufbewahrt. An allen hat sich jetzt die früher grüne Farbe in

Digitized by Google

braun oder gelb verändert; bei Absynth. und Chelid. haben sich Geruch und Geschmack sehr vermindert; Laurocer. riecht und schmeckt stark nach Blausäure und hat einen starken Bodensatz gebildet. Am besten hat sich das Bilsenkrautpräparat gehalten, welches zwar dunkelbraun ist, aber noch seinen Geruch hat. Veränderlich sind also diese Präparate ebenfalls. (*Arch. d. Ph. XXXIV. p.* 14—16.)

Schwefels. Ammoniak im rohen krystall. Salmiak ist bekanntlich eine nicht seltne Verunreinigung (neben Glaubersalz, Kochsalz u. empyr. Oel); Giseke hat kürzlich in einer billigen, mit 16 ℛ per 100 ℔. verkauften Salmiaksorte fast 16 p. c. schwefels. Ammoniak gefunden, so dass dieser Salmiak nur auf Aetzammoniak zu benutzen war. (*Arch. d. Pharm. XXXIV. pag.* 18.)

Flüssigen Opodeldoc, *Linim. saponato-camph. Liq.*, bereitet Giseke seit mehreren Jahren nach folgender Vorschrift: *Sap. Hisp. alb. sicc.* ℥jj, *Camph.* ℥ß, *Spir. vini rectificatissim.* ℥xvi, *Ol. Thymi* ʒj, *Ol. Rorism.* ʒjj, *Liq. Ammon. caust.* ℥j, *solve l. a. et filtra.* (*Arch. d. Ph. XXXIV. p.* 19.)

Kupfer im *Lactucarium gallicum.* Meissner hat in einem durch eine Droguerichandlung bezogenen, ächt französischen *Lactucarium* Kupfer in Gestalt metallischer, bei der Auflösung neben dem gewöhnlichen Extractabsatze zurückbleibender, Schuppen aufgefunden, wahrscheinlich eine mechanische Folge des Umrührens mit eisernen Spateln beim Eindicken des Extracts in kupfernen Gefässen. Ganz wie beim *Succ. Liquir. crudus.* Die wässrige Lösung des Extracts war frei von Kupfer. (*Arch. d. Ph. XXXIV. p.* 22.)

Verhalten von Mannit u. Glycerin zu Platinschwarz. Wenn man nach Doebereiner auf Mannitlösung atmosph. Luft u. Platinschwarz einwirken lässt, so entsteht bei 40—50° C. eine gelbe, in W. lösliche, in Alkohol unlösliche gummiartige Säure (Bleihyperoxyd giebt Gummi, Kohlens., Ameisensäure und eine acetylartige Substanz). Mengt man Glycerin mit Platinschwarz, so erhitzt sich das Gemenge, absorbirt Sauerstoff, stösst saure Dämpfe aus und das Glycerin geht in eine fixe, nicht krystallisirbare, in Alkohol lösliche, salpeters. Silber und Quecksilber reducirende, durch ihr Verhalten zu Basen von Aepfels. und Milchs. verschiedene Säure (Glycerylsäure) über. Durch dieses Verhalten des Glycerins erfährt allerdings die hypothetisch angenommene alkoholartiger Constitution desselben eine Bestätigung. (*Journ. f. prakt. Chem. XXVIII. p.* 498 - 500.)

Syr. Rubi. Idaei. Mouchon weicht bekanntlich die noch nicht ganz reifen zerquetschten Beeren in ⅓ ihres Gewichts rothem Weine 12 Stunden (besser 36 St.) lang ein, presst aus, seiht den Saft durch und macht daraus mit 30 Unzen Zucker per Pfd. Saft (24 Unzen Zucker reichen hin) den Syrup. Oberlin bereitet seinen Himbeersyrup ohne Wein. Er bringt die zerquetschten Früchte in eine Flasche, in die ein Korkstöpsel einmündet, der durchbohrt ist, und mittels einer rechtwinklig gebogenen Röhre ein kleines, mit Wasser angefülltes Fläschchen mit dem Innern der grossen Flasche in Verbindung setzt. Man überlässt nun das Ganze bei gehöriger Temperatur sich selbst so lange, bis in dem Wasser des kleinen Fläschchens keine Gasblasen mehr aufsteigen. Hierauf seiht man den jetzt weinigen und abgepressten Saft ab, filtrirt ihn, und bereitet sich bei mässiger Hitze, unter Zusatz

Digitized by Google

von je 22 Unzen Zuckers auf jedes Pfd. des Saftes, einen Syrup, dessen Farbe, Geschmack und Wohlgeruch Nichts zu wünschen übrig lassen. — In sehr trockenen Jahrgängen muss man den zerquetschten Früchten etwas Wasser, oder, wenn es gestattet ist, etwas Wein zufügen, um die Scheidung des Saftes zu erleichtern. (*Jahrb. f. prakt. Pharm. VI. p.* 118—119.)

Anzeiger.

Die Gebühren für die Zeile oder deren Raum sind 2 Ngr. — Alle angezeigten Bücher sind durch ***Leopold Voss*** in ***Leipzig*** zu beziehen.

Im Verlage von **H. L. Brönner** in Frankfurt a. M. erschien so eben und ist in allen Buchhandlungen zu haben:

Rheinische Flora.

Beschreibung

der wildwachsenden und cultivirten Pflanzen des Rheingebiets

vom

Bodensee bis zur Mosel und Lahn,

mit besonderer Berücksichtigung des

Grossherzogthums Baden.

Von

J. Ch. Döll.

gr. 8. 54½ Bogen. 3 Rthl. 5 Ngl. oder 5 fl. 24 kr.

Das vorstehende Werk des, in der botanischen Literatur schon vortheilhaft bekannten Verfassers, enthält eine selbstständige, die neuesten Ergebnisse der wissenschaftlichen Forschungen berücksichtigende, Beschreibung der wildwachsenden und der allgemein cultivirten Gefässpflanzen des bezeichneten Rheingebiets, mit Einschluss der nicht zur Alpenregion gehörigen Nebengebiete. So wie diese Flora den lernenden und lehrenden Naturfreunden in Baden, Würtemberg, Hessen, Kurhessen, Nassau, Elsass, Rheinbaiern, Rheinpreussen und selbst im östlichen Tyrol, in der nördlichen Schweiz und in Altbaiern, wegen vielfacher neuer Beiträge von unabweisbarem Interesse sein muss, so dürften sie auch alle Freunde der botanischen Morphologie und Systematik, wegen mancher neuen Leistungen in diesen Fächern, willkommen heissen.

Bei **Heinrich Zimmer** in Frankfurt a. M. ist so eben erschienen:

Redtel, R. G., praktische Anleitung für den ersten Unterricht in der qualitativen chemischen Analyse der gewöhnlichsten Verbindungen.
8. geb. 8 gGr.

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Hirschfeld.**

Digitized by Google

Pharmaceutisches Central Blatt.

30. Juni 1843. № 30.

Redaction: Dr. A. Weinlig.

INHALT. Fortgesetzte Untersuchungen über die Kakodylreihe, von BUNSEN. (Fortsetzung von S. 406 des vorigen Jahrgangs.) (Beschluss.)

KL. MITTH. Citronens. Eisenoxydul. — Benzoësäure im Castoreum. — Kryst. arsenigs. Kali. — Frostbeulenseife nach HAEUSELER. — *Sapo Kali hydriod.* nach HAEUSELER. — *Syrupus amygdalarum.* — Nachweisung von Soda in der Pottasche. — Milchsaures Eisenoxydul. — Entdeckung des Arsens. — Entdeckung kleiner Mengen von Jodkalium.

Fortgesetzte Untersuchungen über die Kakodylreihe, v. BUNSEN. (Fortsetzung von S. 406 des vorigen Jahrgangs.) (Beschluss.)

Durch Quecksilber wird die Substanz schon bei gewöhnlicher Temperatur reducirt. Es bildet sich unter bedeutender Erhitzung Schwefelquecksilber und Kakodylsulfür, welches seinerseits bei einer Temperatur von 200° C. unter Abscheidung des Radikals das letzte Atom Schwefel an das Quecksilber abgiebt.

Die Analyse dieser, so wie der übrigen hierher gehörigen Schwefelverbindungen, ist mit einigen Schwierigkeiten verbunden. Die Verbrennung lässt sich indessen mit chromsaurem Bleioxyd ausführen, wenn man den vordern Theil der Verbrennungsröhre mit Kupferspänen anfüllt und ein Röhrchen mit Bleisuperoxyd vor dem LIEBIG'schen Kaliapparate einschaltet.

C	17,62	17,13	17,07	4 =	303,4	17,74
H	4,34	4,28	4,30	12 =	74,8	4,35
As	54,88	55,04		2 =	940,0	54,56
S	23,21	23,55		2 =	402,4	23,35
	100,00	100,00			1720,6	100,00

Aus diesen Analysen ergiebt sich, dass diese höhere Schwefelverbindung ein Atom Schwefel mehr enthält, als das Sulfür. Verdoppelt man die angenommenen Atomenzahlen, so erhält man die Ele-

Digitized by Google

mente einer Verbindung, die aus Kakodylsulfür verbunden mit einem Supersulfid besteht, welches in seiner Zusammensetzung der Kakodylsäure entspricht, nämlich: $C_4 H_{12} As_2 S + C_4 H_{12} As_2 S_3$.

Dass diese letztere Ansicht die richtigere ist, ergiebt sich aus der Thatsache, dass das erste Glied der Formel durch andere basische Schwefelmetalle ersetzt werden kann. Die Schwefelsalze, welche aus dieser Substitution hervorgehen, entstehen nicht nur auf ganz ähnliche Weise, wie die unorganischen Schwefelsalze, sondern stimmen auch vollkommen mit diesen in ihrem Verhalten überein. Sie werden durch Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auf kakodylsaure Salze, oder noch leichter durch Fällung des eben beschriebenen Sulfids mit Metalloxydlösungen erhalten. Das in diesen Salzen das elektronegative Glied bildende nach der Formel $C_4 H_{12} As_2 S_3$ zusammengesetzte Supersulfid scheint für sich in Auflösung nicht ohne Zersetzung bestehen zu können, sondern zerfällt mit Alkohol oder Aether behandelt in Schwefel und Kakodylsulfid. Es ist wahrscheinlich in der Flüssigkeit enthalten, welche man erhält, wenn man zwei Atome Schwefel in einem Atom Kakodylsulfür auflöst. Die Flüssigkeit gesteht dadurch bei dem Erkalten zu einer Masse krystallinischer Schüppchen, welche von der auf ähnliche Weise erhaltenen und aus Alkohol krystallisirten Verbindung $C_4 H_{12} As_2 S_2$ wesentlich durch ihre äussere Form abweichen. Löst man die drei Atome Schwefel enthaltende Masse in absolutem Alkohol in der Wärme auf, so scheidet sich weniger als ein Atom Schwefel ab, und man erhält bei dem Abkühlen neben freiem Schwefel und Kakodylsulfid einzelne Krystalle, die in ihrer Form von dem letzteren abweichen, und die neben den Elementen des Kakodyls mehr Schwefel enthalten, als diese letzteren.

27. Gold-Sulfokakodylat. Vermischt man alkoholische Lösungen von Goldchlorid und Kakodylsulfid, so entsteht ein brauner Niederschlag von Schwefelgold, der sich bei längerem Kochen mit der darüberstehenden Flüssigkeit in ein sandiges, leicht zu Boden sinkendes, weisses, etwas ins gelblich-graue spielendes Pulver verwandelt, welches völlig homogen ist, und in dem sich keine Spur von Schwefelgold unter dem Mikroskope mehr erkennen lässt. Die Auflösung enthält eine nicht unbedeutende Menge von Kakodylsäure. Die auf diese Art erhaltene Verbindung mit absolutem Alkohol ausgewaschen und im luftleeren Raume bei gewöhnlicher Temperatur über Schwefelsäure getrocknet, zeigte folgende Zusammensetzung:

C	6,61	4 =	303,2	6,57
H	1,76	12 =	74,8	1,62
As	20,15	2 =	940,0	20,40
S	17,75	4 =	804,8	17,46
Au	53,73	2 =	2486,0	53,95
	100,00		4608,8	100,00

$= Au_2 S + C_4 H_{12} As_2 S_3$.

Die Verbindung bildet ein gelblich weisses, äusserst zartes, geruch- und geschmackloses Pulver, das im Wasser, Alkohol, Aether

und Salzsäure unlöslich ist. Mit rauchender Salpetersäure übergossen, entzündet es sich, und wird unter Ausscheidung von Gold und Schwefel theilweise oxydirt; durch Kalihydrat wird es zersetzt, indem sich Schwefelgold abscheidet. Bei dem Erhitzen färbt es sich dunkel, giebt fast reines Kakodylsulfür aus, welches in ölartigen Tropfen abdestillirt, und hinterlässt endlich, unter Absatz von Schwefel reines arsenikfreies Gold. Schwefelwasserstoff ist ohne Einwirkung darauf.

28. Kupfer-Sulfokakodylat entsteht bei dem Vermischen alkoholischer Lösungen von salpetersaurem Kupferoxyd und Kakodylsulfid ohne Anwendung von Wärme. Um die Bildung von Schwefelkupfer zu vermeiden, ist es nöthig, einen grossen Ueberschuss der Kakodylverbindung anzuwenden. Setzt man zu viel von der Kupferverbindung hinzu, so bildet sich nicht selten noch ein anderes in langen büschelförmigen Nadeln krystallisirendes Schwefelsalz, welches sich nach einiger Zeit von selbst unter Bildung von Schwefelkupfer zersetzt, und das B. seiner Unbeständigkeit wegen nicht näher hat untersuchen können. Der Niederschlag des ersterwähnten Kupfersalzes lässt sich leicht mit absolutem Alkohol auswaschen.

C	10,4	10,5	4 =	303,42	10,4
H	2,5	2,7	12 =	74,88	2,5
As	31,5		2 =	940,08	31,9
Cu	27,1		2 =	791,38	27,0
S	28,5		4 =	804,66	28,2
	100,0			2914,42	100,0

In ihrem Verhalten stimmt diese Verbindung im Allgemeinen mit dem Goldsalze überein. Sie bildet ein eigelbes, höchst zartes, lockeres Pulver, das sich nur sehr schwierig mit Wasser mischen lässt. Sie löst sich weder in Wasser, Alkohol und Aether, noch in Säuren und Alkalien auf, wird aber durch Aetzkali ähnlich wie das eben betrachtete Goldsalz zersetzt. Bei dem Erhitzen entweicht zuerst Kakodylsulfür, dann sublimirt Schwefel, und zuletzt bleibt Schwefelkupfer zurück. Auch dieses Salz wird durch Schwefelwasserstoff nicht verändert.

29. Wismuth-Sulfokakodylat. Man erhält dasselbe ebenfalls durch Fällung einer concentrirten alkoholischen Lösung von Kakodylsulfid mit einer sehr verdünnten alkoholischen Lösung von saurem salpetersaurem Wismuthoxyd. Beide Lösungen müssen bis zum Kochen erhitzt, und die letztere tropfenweis unter beständiger Bewegung in die erstere gegossen werden. Die Auflösung färbt sich dabei goldgelb und setzt nach einigen Augenblicken eine voluminöse Masse zarter wolliger Nadeln ab, die sich in kurzer Zeit von selbst in krystallinische Schüppchen verwandeln. Man giesst die darüber stehende gelbe Flüssigkeit nach dem Erkalten ab, und fällt dieselbe abermals unter denselben Vorsichtsmaassregeln, diese Operation so lange wiederholend, bis sich auf ferneren Zusatz der Wismuthlösung die ersten Spuren eines schwarzen Niederschlags von Schwefelwismuth zeigen. Das Salz bildet luftbeständige geruchlose, goldgelbe, zarte Schüpp-

Digitized by Google

chen, die in Wasser, Alkohol und Aether fast völlig unlöslich sind, und durch Schwefelwasserstoff nicht verändert werden. Sie lassen sich bis 100° ohne Veränderung erhitzen. Bei höheren Temperaturen zerfallen sie in Schwefel, Schwefelwismuth und Kakodylsulfür.

C	10,02	4 =	303,2	10,07
H	2,56	12 =	74,8	2,49
As	„	2 =	940,0	31,23
S	„	4 =	804,8	26,74
Bi	30,13	1 =	886,9	29,46
			3009,7	100,00

30. **Blei-Sulfokakodylat** wird, wie die übrigen Verbindungen, durch Vermischen alkoholischer Lösungen von Kakodylsulfid mit essigsaurem Bleioxyd erhalten. Die Verbindung scheidet sich in kleinen weissen seidenglänzenden Schüppchen aus, die geruchlos und an der Luft beständig sind, sich im Wasser nicht, und in Alkohol kaum merklich auflösen. Sie stimmen in ihrem Verhalten mit der Wismuthverbindung überein, und werden, wie diese, durch Schwefelwasserstoff nicht verändert.

C	8,95	4 =	303,2	8,87
H	2,28	12 =	74,8	2,19
As		2 =	940,0	27,51
S		4 =	804,8	23,55
Pb		1 =	1294,5	37,88
			3417,3	100,00

31. **Antimon-Sulfokakodylat.** Vermischt man eine verdünnte alkoholische Lösung von Kakodylsulfid mit einer ebenfalls verdünnten alkoholischen Lösung von Antimonchlorür, so entsteht ein gelblich-weisser Niederschlag, der sich nach einiger Zeit gelb und endlich von ausgeschiedenem Schwefelantimon orange färbt. Versucht man denselben mit Alkohol auszuwaschen, so erfolgt dieselbe Zersetzung. Wendet man dagegen concentrirte Lösungen bei einem Ueberschusse von Salzsäure an, so krystallisirt aus der Mischung ein Schwefelsalz in hellgelben plattgedrückten kurzen Nadeln, das sich mit Alkohol auswaschen lässt. Wenn dieser Körper keine Chlorverbindung enthält, so dürfte er als eine neutrale Verbindung von Schwefelantimon mit Kakodylsupersulfid betrachtet werden müssen.

C	11,88	12 =	917,22	11,48
H	3,00	36 =	224,63	2,81
As		6 =	2820,24	35,30
Sb		2 =	1612,90	20,19
S		12 =	2214,02	30,22
			7789,01	100,00

32. **Kakodylsuperchlorid.** Es gelingt nicht, die der Kakodylsäure entsprechende Chlorverbindung durch Destillation dieser Säure mit Kochsalz und Schwefelsäure zu erhalten, weil sie nicht flüchtig

Digitized by Google

ist und weder der Einwirkung der concentrirten Schwefelsäure, noch dem Einflusse einer höheren Temperatur widersteht. Leitet man dagegen einen Strom Chlorwasserstoffsäure über trockne Kakodylsäure, so tritt eine heftige Reaction ein. Die Masse erhitzt sich bedeutend und verwandelt sich in eine Flüssigkeit, aus der bei dem Erkalten grosse glänzende Krystallblättchen anschiessen. Es ist nicht gelungen, diese Flüssigkeit von den erwähnten Krystallen vollständig zu trennen, da beide in einander auflöslich sind, und ein gleiches Verhalten gegen Auflösungsmittel besitzen. Dessenungeachtet steht B. nicht an, diesen Stoff für das der Kakodylsäure entsprechende Superchlorid zu halten. Es bildet eine syrupdicke, wasserhelle, geruchlose Flüssigkeit, die an der Luft schwach raucht, und dabei mit grosser Begierde Feuchtigkeit anzieht. Die wässrige Lösung enthält ausser einer Spur von arseniger Säure, deren Bildung sich aus einer weiter unten näher zu betrachtenden Zersetzung leicht erklärt, auch Chlorwasserstoffsäure und Kakodylsäure. Mit metallischem Zink oder irgend einem anderen wasserzersetzenden Metalle behandelt, findet schon in der Kälte eine Reduction zu Kakodylchlorür Statt, welches sich augenblicklich durch seinen unerträglichen Geruch zu erkennen giebt. Bei fortgesetzter Einwirkung in höherer Temperatur schreitet die Reduction bis zur Abscheidung des Radikals fort. Einer noch höheren Temperatur ausgesetzt, zerfällt die Verbindung ohne sich zu bräunen in ein kakodylchlorürhaltiges flüchtiges Product, in arsenige Säure und ein permanentes Gas, welches von Alkohol, aber nicht von Wasser absorbirt wird. Entzünden lässt sich die Verbindung nur, wenn man sie in die Flamme einer Weingeistlampe bringt. Da bei dem Ueberleiten von trockner Chlorwasserstoffsäure über Kakodylsäure nur erst dann eine Abscheidung von Wasser bemerkbar wird, wenn die fertig gebildete Verbindung durch die fortgesetzte Einwirkung des Gases eine weitere Zersetzung erleidet, so dürfte die Formel für diese Substanz $C_4 H_{12} As_2 Cl_6 + 3 H_2O$ sein.

33. **Basisches Kakodylsuperchlorid** bildet den festen Bestandtheil der Producte, welche bei der Einwirkung der Chlorwasserstoffsäure auf Kakodylsäure entstehen. Um es frei von fremden Beimengungen zu erhalten, löst man Kakodylsäure in höchst concentrirter Chlorwasserstoffsäure auf, und dampft die Flüssigkeit, ohne sie zu erwärmen im luftleeren Raume über Kalk und Schwefelsäure ab. Sobald dieselbe zu einer breiartigen Masse blättriger Krystalle erstarrt ist, bringt man sie zwischen mehrere Lagen scharf getrocknetes und erwärmtes Druckpapier, und presst sie in einer ebenfalls erwärmten Presse aus. Wiederholt man diese Operation, indem man zwischendurch die Verbindung etwas Feuchtigkeit aus der Luft anziehen lässt, einige Male, und entwässert man die auf diese Art schon fast völlig von Feuchtigkeit befreiten Krystalle, wie anfangs über Schwefelsäure und Kalk, so sind sie hinlänglich rein, um zur Analyse benutzt werden zu können.

Die Verbindung bildet in diesem Zustande grosse durchsichtige, weisse Krystallblätter, deren Form undeutlich ausgebildet zu sein

Digitized by Google

pflegt. Sie ist geruchlos und besitzt einen stark sauren Geschmack. Sie zerfliesst in kurzer Zeit an der Luft zu einer zähen Flüssigkeit. Bei einer Wärme, welche nicht weit unter der Temperatur des kochenden Wassers liegt, schmilzt sie zu einem farblosen Liquidum, das sich bei dieser Temperatur unter Entwicklung eines permanenten Gases und anderer Producte, ohne dabei eine dunkle Färbung anzunehmen, zersetzt. Diese Zersetzung beginnt selbst schon bei einer unter dem Schmelzpunkte liegenden Temperatur, und macht es unmöglich, den Schmelzpunkt genau zu bestimmen. Im übrigen verhält sich diese Verbindung dem neutralen Superchlorid analog.

C	13,91	13,79	12 =	910,25	13,88
H	4,58	4,64	48 =	299,51	4,57
As	„	„	6 =	2820,24	43,01
O	„	„	12 =	1200,00	18,30
Cl	20,12	„	6 =	1327,95	20,24
				6557,95	100,00

Die Zusammensetzung sowohl, als das Verhalten der Substanz, welche durch Wasser in Kakodylsäure und Chlorwasserstoffsäure, und durch Zink in Kakodyl, Chlorzink und Kakodylsäure zerlegt wird, sprechen dafür, dass sie als eine Verbindung von zwei Atomen Kakodylsäure mit einem Atom Kakodylsuperchlorid betrachtet werden muss, entsprechend der Formel $2\ KdO_3 + KdCl_6 + 6\ H_2O$.

Dampft man eine Lösung von Kakodylsäure in flüssiger Salzsäure so lange ab, bis die Masse eine syrupsdicke Beschaffenheit angenommen, so zerfällt sie bei fernerer schwachen Erhitzung in einen festen, flüssigen und gasförmigen Körper, von denen der erste als Rückstand hinterbleibt, der zweite mit Wasser und Salzsäure als eine ölartige Flüssigkeit übergeht, und der dritte als ein farbloses Gas über Wasser aufgefangen werden kann. Eine ähnliche Zersetzung erfolgt unter fortwährender Erhitzung, wenn man einen Strom trockner Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur über Kakodylsäure leitet, ohne die Masse künstlich abzukühlen. Bei 100° — 109° C., geht diese Zersetzung noch rascher von Statten. Um über die Natur derselben Aufschluss zu erhalten, wurde Kakodylsäure in rauchender Salzsäure gelöst, abgedampft und schwach erhitzt. Das dabei entweichende Gas wurde in zwei kleinen Vorlagen durch Wasser und Aetzkalilösung, und endlich durch eine mit Aetzkalistücken gefüllte Röhre geleitet. Bei diesem Versuche, welcher unterbrochen wurde, sobald das Superchlorid anfing sich dunkel zu färben, sammelten sich in der ersten das Wasser enthaltenden Vorlage, ölartige Tropfen einer mit Wasser nicht mischbaren Flüssigkeit an. Der Rückstand enthielt ausser einer kleinen Menge unzersetzten Superchlorids und ausser einer Spur der oben erwähnten ölartigen Flüssigkeit nur reine arsenige Säure.

Das Gas, von dem man auf diese Art leicht aus 20 — 30 Gr. Kakodylsäure 500 bis 600 Kubikcentimeter rein erhalten kann, zeigte folgende Eigenschaften. Es ist farblos und völlig geruchlos, bei — 17° C. noch nicht flüssig. Es lässt sich über Wasser, welches nur

Digitized by Google

2,6mal sein Volumen davon aufnimmt, auffangen. Von Alkohol wird es in grosser Menge, und mit Leichtigkeit ohne Rückstand absorbirt. Aether löst es etwas schwieriger auf. Diese Lösungen werden durch alkoholische Metallsalzauflösungen nicht verändert. Ammoniak, Aetzkali, rauchende Schwefelsäure wirken weder auf das Gas, noch auf seine Lösungen. Kalium darin erhitzt, verbrennt unter Ausscheidung von Kohle zu Chlorkalium. Mit Luft oder mit Sauerstoff gemengt, verbrennt das Gas mit grüngesäumter Flamme. Chlor wirkt im hellen Tageslichte nur wenig darauf; bei Annäherung eines brennenden Körpers entzündet sich das Gemenge und verbrennt mit rother Flamme. Das spec. Gewicht des Gases ergab sich zu 1,763.

Bunsen hat es versucht, die Zusammensetzung desselben durch eine eudiometrische Analyse zu ermitteln, sich indessen bald überzeugt, dass der Wasserstoffgehalt bei brennbaren Gasarten, welche Chlor enthalten, auf diesem Wege nicht bestimmt werden kann. Es entsteht nämlich dadurch ein bedeutender Fehler, dass Chlorwasserstoffsäure bei höherer Temperatur durch Sauerstoffgas unter Bildung von Wasser und Ausscheidung von Chlor theilweise zersetzt wird.

Die eudiometrische Verbrennung bietet indessen hinlängliche Anhaltspunkte dar, um einen sichern Schluss auf die Verdichtungsverhältnisse der Bestandtheile zu machen. Bei der Ausführung dieser Versuche geschah die Absorption der Salzsäure durch eine kleine, an einen Klavierdraht gegossene Kugel von krystallisirtem phosphorsaurem Natron, welches sich weit besser als Borax zur Trennung der Salzsäure von der Kohlensäure eignet. Diese letztere wurde auf ähnliche Weise durch ein möglichst kleines befeuchtetes Aetzkalikügelchen bestimmt.

Man erhielt stets ein dem Vol. des angewendeten Gases gleiches Vol. Kohlensäure. Eine Analyse des Gases mit Kupfer und Kupferoxyd im Verbrennungsrohre gab:

C	23,78	2 —	151,6	24,01
H	5,92	6 —	37,4	5,92
Cl	67,79	2 —	442,6	70,07
			631,6	100,00

Das Gas ist also unzweifelhaft Methylchlorür.

Die mit dem Methylchlorür übergehende ölartige, im Wasser unlösliche Flüssigkeit verhält sich dem Kakodylchlorür sehr ähnlich. Mit Quecksilberchloridlösung vermischt, giebt sie namentlich die früher beschriebene, in seidenglänzenden Schüppchen krystallisirende Quecksilberverbindung. Sie unterscheidet sich aber vom Kakodylchlorür dadurch, dass bei der Bildung dieser Quecksilberverbindung keine Ausscheidung von Quecksilberchlorür Statt findet. Ausserdem besitzt sie eine höchst auffallende specifische Einwirkung auf die Geruchsnerven. Riecht man nämlich nur einige Sekunden lang auf ein damit befeuchtetes Glasfädchen, so steigert sich der anfangs fast ganz unmerkliche Geruch nach einiger Zeit bis zu einer unglaublichen Stärke, und verursacht einen heftigen Katarrh, der sich durch anhaltendes

Digitized by Google

Niesen, profuse Schleimabsonderung, Röthung der Augen und Nase, und selbst den bei dieser Affection eigenthümlichen Ton der Sprache zu erkennen giebt. Riecht man an eine etwas grössere Quantität, so geht der Geruch allmälig in ein unerträgliches Gefühl über, das mit einem bohrenden Schmerze im kleinen Gehirn verbunden ist.

Um die Verbindung rein zu erhalten, wurden 20 Grm. Kakodylsuperchlorid bei mässiger Wärme, bis eine bemerkbare Färbung der Masse eintrat, destillirt, das erhaltene ölartige Product über Aetzbaryt entwässert, und in einem hermetisch verschlossenen rechtwinklig gelegenen Röhrchen der Destillation unterworfen.

Die Analyse gab 14,9 C, 3,81 H, 45,65 As, 26,21 Cl.

Die Bestimmung des Sauerstoffgehaltes aus dem bei der Analyse gefundenen Verluste ist in diesem Falle nicht zulässig, da die Flüssigkeit mit grosser Begierde Sauerstoff aus der Luft aufnimmt, und daher eine Verunreinigung mit diesem Stoffe niemals völlig vermieden werden kann. Es lässt sich aber aus den Reactionen, welche die Verbindung zeigt, und dem Umstande, dass sie die Elemente des Kakodyls enthält, der Schluss ziehen, dass der Sauerstoff in Verbindung mit Kakodyl als Kakodylsäure darin enthalten ist, und dass die Zahl der Sauerstoffatome nicht über 6 betragen kann. Nimmt man daher eine Sauerstoffverunreinigung von 3,54 pCt. darin an, so gelangt man zu der Formel $2\,KdO_3 + 3\,KdCl_4$, aus der sich alle Reactionen, die der Stoff darbietet, einfach erklären lassen.

C	15,45	20	=	1517,1	15,41
H	3,95	60	=	374,4	3,81
As	47,34	10	=	4700,4	47,72
Cl	27,16	12	=	2655,9	26,97
O	6,12	6	=	900,0	6,09
	100,00			9847,8	100,00

Legt man die aus diesen Zahlen abgeleitete Formel zum Grunde, so erklärt sich die Zersetzung, welche das Kakodylsuperchlorid bei höheren Temperaturen erleidet, auf das Einfachste. 2 At. des Superchlorids geben nämlich 2 At. Chlor an den Kohlenwasserstoff eines Kakodylsäureatoms ab, welches dadurch, indem das Arsenik mit dem Sauerstoffe als arsenige Säure austritt, in Methylchlorür übergeht. Man sieht daher, dass die Bildung des Chlorids aus dem Superchlorid auf einer Reduction beruht, welche durch eine überwiegende Verwandtschaft des Methylradikals zum Chlor des Kakodylsuperchlorids bedingt wird.

Das kakodylsaure Kakodylchlorid steht zu der Verbindung in naher Beziehung, welche im ersten Abschnitte dieser Untersuchung unter dem Namen Quecksilberchlorid-Kakodyloxyd (10) beschrieben wurde. Man kann jetzt nicht anstehen, dafür die Formel $Hg_2O + KdCl_4$ als die wahrscheinlichere zu betrachten, da sie die Bildung und das Bestehen dieser Verbindung besser erklärt, als die früher angenommene.

Digitized by Google

34. Quecksilberoxyd-Kakodylsuperchlorid. Bei dem Vermischen alkoholischer Lösungen von Kakodylsäure und Quecksilberchlorid bilden sich perlmutterglänzende Schüppchen, welche sich unter der Flüssigkeit nach einiger Zeit oder bei dem Umkrystallisiren aus Alkohol in feine weisse Nadeln verwandeln. Diese Krystalle sind geruchlos, und im Wasser fast in allen Verhältnissen löslich. Bei dem Erhitzen schmelzen sie zu einer wasserhellen Flüssigkeit, welche bei höheren Temperaturen unter Ausgabe von arsenikalisch riechenden Producten in Chlorwasserstoffsäure und Chlorquecksilber zersetzt werden. Sie lassen sich mit chromsaurem Bleioxyd analysiren, wenn man eine hinlänglich hohe Temperatur anwendet, wobei das Chlorquecksilber völlig zersetzt wird. Lässt man den vordern Theil des Verbrennungsrohrs etwas weiter aus dem Ofen hervorragen, so setzt sich das Quecksilber vollständig darin ab, ohne dass auch nur eine Spur davon in das Chlorcalciumrohr gelangt. Man kann das Quecksilber auf diese Art mit grösserer Schärfe, als es durch irgend eine andere Methode möglich ist, bestimmen, wenn man die etwas aus dem Ofen hervorgezogene Röhre, nachdem die Verbrennung beendigt und Luft durch den Apparat gesogen ist, mit einem Wassertropfen absprengt, das abgesprengte Stückchen zuerst mit dem Quecksilber und dann leer wiegt. Auf diese Weise wurden folgende Resultate erhalten:

C	5,88	5,90	4 =	303,2	5,78
H	1,74	1,83	14 =	87,4	1,66
As	„	„	2 =	940,0	17,84
O	„	„	3 =	300,0	5,69
Hg	48,08	47,6	2 =	2531,6	48,03
Cl	20,54	„	6 =	1106,5	21,00
				5268,7	100,00

Die wahrscheinlichste dieser Zusammensetzung entsprechende Formel ist: $Hg_2O_2 + KdCl_6 + H_2O$.

35. Basisches Kakodylsuperbromid. Die neutrale, der Kakodylsäure entsprechende Bromverbindung, scheint nicht für sich bestehen zu können. Leitet man trockene gasförmige Bromwasserstoffsäure über die sorgfältig von Wasser befreite Kakodylsäure, so bildet sich unter Ausscheidung von Wasser und Brom das dem Oxyde entsprechende Bromid. Das basische Superbromid dagegen kann auf dieselbe Weise erhalten werden, wie die analoge Chlorverbindung. Nur ist es schwieriger rein darzustellen, da es nicht krystallisirt und bei dem Erwärmen noch leichter zersetzt wird, als das Superchlorid.

Die Substanz wird am leichtesten durch Auflösen von Kakodylsäure in concentrirter Bromwasserstoffsäure dargestellt. Eine Bromwasserstoffsäure, welche man durch Behandeln von Brom mit Schwefelwasserstoff erhält, kann wegen der darin enthaltenen Schwefelsäure nicht unmittelbar zu dieser Darstellung benutzt werden. Um diese Verunreinigung zuvor daraus zu entfernen, setzt man so lange Barytwasser hinzu, als noch ein Niederschlag entsteht, und destillirt so viel von der Flüssigkeit ab, bis das übergehende Wasser anfängt,

Digitized by Google

deutlich sauer zu reagiren, und der Rückstand von ausgeschiedenem Brom sich gelblich färbt. Dieser Rückstand mit phosphatischer Säure destillirt, liefert eine farblose Säure, welche eine hinlängliche Concentration besitzt, um zur Darstellung der in Rede stehenden Bromverbindung verwandt zu werden. Löst man nur so viel Kakodylsäure darin auf, dass die Flüssigkeit noch eine stark saure Reaction zeigt, und dampft man die Masse bei 0° im luftleeren Raume über Schwefelsäure und Kalkerde ab, so erhält man die Verbindung zwar nicht völlig rein, aber doch von hinlänglich constanter Zusammensetzung, um sie der Analyse unterwerfen zu können.

Das auf diese Art bereitete Kakodylsuperbromid bildet eine farblose, zähe, syrupsdicke, geruchlose Flüssigkeit. Diese Flüssigkeit ist vollkommen neutral, nimmt aber bei dem Verdünnen mit W., worin sie in allen Verhältnissen löslich ist, eine stark saure Reaction an, indem sie in Kakodylsäure und Bromwasserstoffsäure zerfällt. Dieselbe Zersetzung erleidet sie ebenfalls an der Luft, indem sie begierig Feuchtigkeit anzieht. In Alkohol ist sie ebenfalls in allen Verhältnissen löslich. Mit metallischem Zink behandelt, wird sie wie die entsprechende Chlorverbindung zu Kakodylbromür reducirt, und erleidet, wie diese, bei höherer Temperatur eine Zersetzung in arsenige Säure, Brommethyl und kakodylsaures Kakodylbromid.

Die Verbindung lässt sich nur mit chromsaurem Bleioxyd, und selbst durch dieses nur schwierig vollständig verbrennen. Um eine Ausscheidung von Brom bei der Analyse zu vermeiden, reicht es hin, den vordern Theil des Verbrennungsrohrs mit Kupferspänen anzufüllen, wodurch dieser Stoff völlig zurückgehalten wird.

C	11,78	11,77	16 =	1213,6	11,72
H	4,33	4,44	72 =	449,2	4,33
As	„		8 =	3760,0	36,30
Br	26,44		6 =	2934,9	28,33
O	„		21 =	2000,0	19,32
				10357,7.	

Aus diesen Zahlen und den Verhältnissen, unter denen die Verbindung entsteht, ergiebt sich die Formel $KdBr_6 + 3\,KdO_3 + 12\,H_2O$. Da bei der Einwirkung der Bromwasserstoffsäure auf Kakodylsäure keine besonderen Zersetzungsproducte entstehen, so kann die Verbindung ausser Kakodylsäure, Kakodylsuperbromid, Wasser und Bromwasserstoffsäure keine Stoffe weiter enthalten. Dass aber die letztere nicht unter ihren Elementen enthalten ist, ergiebt sich aus der völligen Abwesenheit einer sauren Reaction, die erst dann hervortritt, wenn man die Flüssigkeit mit Wasser verdünnt. Aus dieser Reaction erklärt sich zugleich der ziemlich bedeutende Verlust an Brom, welchen die Analyse ausweist. Das Superbromür wird nämlich durch Wasser in Kakodylsäure und Bromwasserstoffsäure zersetzt, die während des Abdampfens im luftleeren Raume verdunstet, und eine entsprechende Menge Kakodylsäure zurücklässt — eine Reaction, die bei den meisten sauren Chloriden der Metalle auf ähnliche Weise Statt

Digitized by Google

findet. Das basische Kakodylsuperbromid lässt sich mit dem Algarothpulver vergleichen, dem es seinem Verhalten, seiner Zusammensetzung und seiner Entstehung nach vollkommen entspricht.

Das Methylbromürgas, welches bei Erhitzung dieser Verbindung erhalten wird, zeigt folgende Eigenschaften: Es bildet ein farbloses Gas, das einen schwach ätherartigen Geruch besitzt, von dem B. es unentschieden lassen muss, ob er dem Gase eigenthümlich ist, oder von der sich zersetzenden Mischung herrührt, aus welcher dasselbe erhalten wird. Vom Wasser und eben so vom Aether wird das Gas kaum etwas absorbirt. Alkohol dagegen löst es noch leichter als das entsprechende Chlorür auf. Schon einige Grade unter 17° C. verwandelt es sich in ein dünnflüssiges, ätherartiges, durchsichtiges Liquidum. Mit Luft vermengt, brennt es über der Flamme einer Spirituslampe mit gelblicher Flamme. Mit Sauerstoff explodirt es heftig mit blauer Flamme unter Bildung von Kohlensäure, Bromwasserstoff, Wasser und freiem Brom, von dem das zurückbleibende Gas braunroth gefärbt ist. In seinen übrigen Eigenschaften stimmt es mit dem Chlormethyl überein. Bei der eudiometrischen Prüfung ergab sich, dass ein Volumen des Gases bei der Verbrennung mit Sauerstoff ein gleiches Volumen Kohlensäure erzeugt. Das spec. Gew. ist = 3,155; die Rechnung fordert $\frac{12,885}{4}$ = 3,221.

36. Basisches Kakodylsuperfluorid. Kakodylsäure löst sich leicht und vollständig in concentrirter Fluorwasserstoffsäure unter starker Erhitzung auf. Bei dem Abdampfen im Wasserbade entweicht die überschüssige Fluorwasserstoffsäure und hinterlässt eine Flüssigkeit, welche bei dem Erkalten zu sehr schön ausgebildeten prismatischen Krystallen gesteht, die durch Pressen zwischen Löschpapier und Trocknen im luftleeren Raume über Schwefelsäure und Kalk rein erhalten werden können. Die so dargestellte Verbindung bildet lange, vollkommen durchsichtige, prismatische Krystalle, oder bei schnellem Abdampfen eine biegsame krystallinisch fasrige Masse. Die Krystalle sind geruchlos, im Wasser und Alkohol leicht löslich, zerfliessen an der Luft zu einer stark sauer reagirenden Flüssigkeit. Sie greifen das Glas bedeutend an, und lassen sich nur in Platingefässen aufbewahren. Bei dem Erhitzen schmelzen sie, geben zuerst Dämpfe von Fluorwasserstoffsäure und dann alkarsinartig riechende Producte aus und verbrennen zuletzt mit fahler Arsenikflamme unter Zurücklassung einer leicht verbrennlichen Kohle. Die gasförmigen Producte, welche bei dieser Zersetzung frei werden, scheinen kein Methylfluorür zu enthalten.

C	15,33	„	12 =	910,2	15,18
H	4,43	4,41	42 =	262,1	4,37
As	„		6 =	2820,0	47,05
F	23,38		6 =	1402,8	23,40
O			6 =	600,0	10,00
				5995,1	100,00

Digitized by Google

Daraus ergiebt sich die Formel: $2\ KdFl_6 + KdO_3 + 3\ H_2O$. Schliesslich erwähnt der Verf. noch nachträglich einer Verbindung = $KdS + 4\ CuS$, welche durch Vermischung alkoholischer Lösungen von Kakodylsulfür mit salpetersaurem Kupferoxyd erhalten wird, und in sehr schönen, luftbeständigen, demantglänzenden Octaëdern krystallisirt.

Uebersicht aller beschriebenen Kakodylverbindungen:

1. Radikal: Kakodyl = $C_4\ H_{12}\ As_2$ = Kd. (Centralbl. 1842. S. 397 ff.).
2. Sauerstoffverbindungen:
   - Kakodyloxyd (Alkarsin) KdO (1841. S. 37); schwefelsaures, salpetersaures Kakodyloxyd.
   - Parakakodyloxyd KdO (1842. S. 393).
   - Kakodyloxyd mit salpetersaurem Silber $3\ KdO + AgO,\ N_2\ O_5$ (1842. S. 395).
   - Kakodylsaures Kakodyloxyd (Uebergangsstufe) $KdO + KdO_3$.
   - Kakodylsäure (Alkargen) $KdO_3 + H_2O$.
   - Kakodylsaures Silberoxyd, neutral, sauer und mit salpetersaurem Silber.
   - Kakodylsaures Quecksilberoxyd.
   - Kakodylsaures Kupferoxyd mit Kupferchlorid.
3. Schwefelverbindungen:
   - Kakodylsulfür KdS und dessen Verbindung mit Schwefelkupfer. (Centralbl. 1841. S. 40).
   - Kakodylsulfid $KdS + KdS_3$.
   - Kakodylpersulfid KdS_3, nur in den Schwefelsalzen mit Schwefelgold, Schwefelkupfer, Schwefelwismuth, Schwefelblei und Schwefelantimon.
   - Sulfokakodylate = $RS + KdS_3$.
4. Tellurkakodyl Kd Te.
5. Selenkakodyl Kd Se (1841. S. 42).
6. Chlorverbindungen:
   - Kakodylchlorür $KdCl_2$ (1841. S. 45) und dessen Verbindung mit Kupferchlorür (1842. S. 396).
   - Basisches Chlorkakodyl $3\ KdCl_2 + KdO$ (1841. S. 52).
   - Kakodylchlorid $KdCl_4$ nur in der Verbindung mit Kakodylsäure $2\ KdO_3 + 3\ KdCl_4$ und mit Quecksilberoxydul (sonst Quecksilberchlorid-Kakodyloxyd) $Hg_2O,\ KdCl_4$ (1841. S. 49).
   - Kakodylsuperchlorid $KdCl_6$ (nicht völlig isolirt) und dessen Verbindung mit Quecksilberoxyd $2\ HgO,\ KdCl_6,\ H_2O$.
   - Basisches Kakodylsuperchlorid $KdCl_6,\ 2\ KdO_3 + 6\ H_2O$.
7. Bromverbindungen:
   - Kakodylbromür $KdBr_2$ (1841. S. 49); u. basisches Bromkakodyl (1841. S. 53).
   - Kakodylbromid-Quecksilberoxydul $KdBr_4,\ Hg_2O$. (1841. S. 52).

Digitized by Google

Basisches Kakodylsuperbromid: $KdBr_6 + 3\ KdO_3 + 12\ H_2O$.

8. Jodverbindungen:
   Kakodyljodür KdJ_2. (1841. S. 47).
   Basisches Jodkakodyl KdO, 3 KdJ_2 (1841. S. 53.)
9. Fluorverbindungen:
   Kakodylfluorür $Kd\ F_2$ (1841. S. 49).
   Basisches Kakodylsuperfluorid $KdF_6 + KdO_3 + 3\ H_2O$.
10. Cyankakodyl $Kd\ Cy_2$ (1841. S. 43).

(Annal. der Chem. u. Pharm. XLVI. S. 1—48.)

Kleinere Mittheilungen.

Citronens. Eisenoxydul. Béral hat bekanntlich citronens. Eisenoxyd in den Arzneischatz eingeführt. Wirksamer würde wohl das Oxydulsalz sein. Oberlin in Strassburg bereitet dasselbe durch Digestion fein zerriebener Eisenfeile mit concentrirter Citronensäurelösung bei 70—80° C. Aus der Lösung schiesst das Salz in weissen Krystallen an. (*Jahrb. f. pr. Pharm. VI. p.* 117.)

Benzoësäure im Castoreum. In einem Standgefässe mit gepulvertem ächten canadischen Castoreum hat Riegel freiwillige Abscheidung von Krystallen an den Wänden bemerkt, deren nähere Untersuchung sie unzweifelhaft als Benzoësäure erkennen liess. Im sibirischen Castoreum ist die Benzoësäure schon durch Laugier, Batka und Brandes nachgewiesen worden und vielleicht sind Bohns eigenthümliche Säure und Brandes' Castorinsäure ebenfalls nur Benzoësäure. Vielleicht kann der Benzoësäuregehalt als Zeichen der Aechtheit und Güte des Castoreums angesehen werden. (*Jahrb. f. prakt. Pharm. VI. p.* 34—35.)

Kryst. arsenigs. Kali erhielt Riegel durch Digestion von Aetzkali mit arseniger S. und Hinstellen der gesättigten, bis zur Syrupsconsistenz concentrirten Lösung in einem verkorkten und mit Papiertectur versehenen Gefässe bei 30—35° C. Es schossen viele farblose und durchsichtige Quadratoctaëder und rhombische Säulen an, welche sich an trockner Luft lange unverändert halten, in feuchter Luft aber zerfliessen. Auch arsensaures Kali wurde auf ähnliche Art in wasserhellen, aber wegen ihrer Kleinheit nicht bestimmbaren Kryställchen erhalten. (*Jahrb. f. prakt. Pharm. VI. p.* 166.)

Frostbeulenseife nach Haeusler: Man löst 3j Campher in 3jjj Benzoëtinctur, reibt damit 3jj Jodkalium und $\mathfrak{Z}\beta$ Bleiessig zusammen, und vermischt endlich mit der Lösung (?) 4 Unzen Mandelöl und 2 Unzen frisch bereitete Aetzkalilauge. Die Mischung lässt man unter zuweiligem Umrühren einige Stunden in einem marmornen Mörser stehen, giesst sie dann in Papier- oder Holzkapseln und zerschneidet sie nach völligem Erkalten in Stücke. — Bei offnen Geschwüren ist statt dieser Seife das Verbinden mit einem aus 2 Unzen Mandelöl, ebensoviel Kalkwasser und 3jj *Tinct. Opii benzoic.* bereiteten Liniment anzuwenden. (*Jahrb. f. pr. Pharm. VI. p.* 120.)

Digitized by Google

Sapo Kali hydriod. nach Harusseler: *Sapo sebi* 3vj, *Alcoh. vini* ℥x*ß*. *Kali hydriod.* 3xj. gr. xv, *solve in cucurbita vitrea et filtra.* Die warme Lösung wird in Opodeldocgläser gebracht. Das Präparat hält sich besser, als Jodkaliumsalbe. (*Jahrb. f. prakt. Pharm. VI. p.* 119.)

Syrupus amygdalarum. Ein sehr haltbarer Mandelsyrup wird nach Harusseler erhalten, wenn man 4 Unzen süsse, und 2 Unzen bittere geschälte Mandeln mit 6 Unzen Zucker bis zu Ausscheidung des Oels stösst, dann die Masse mit 14 Unz. Wasser zur Emulsion macht u. in dieser Emulsion 14 Unzen weissen Zucker auflöst. (*Jahrb. f. prakt. Pharm. VI. p.* 120.)

Nachweisung von Soda in der Pottasche. Nach Roder benuzt man hierzu am besten die Bildung des schwerlöslichen oxalsauren Natrons und die Thatsache, dass essigs. Kali durch Oxals. nur in bedeutendem Ueberschusse zersetzt wird. Man sättigt demnach die Pottascheprobe trocken mit conc. Essigsäure und setzt dann eine wässrige Auflösung eines gleichen Gewichts Oxalsäure zu. Ist die Natronmenge nicht zu unbedeutend, so entsteht sogleich ein körniger Niederschlag, den man abfiltrirt, trocknet und calcinirt, um ihn in kohlens. Natron zu verwandeln. 4—5 p. c. Soda in der Pottasche werden durch diese Methode sehr gut nachgewiesen, welche Empfindlichkeit dem Verf. für gewöhnlich zu genügen scheint. (*Jahrb. f. prakt. Pharm. VI. p.* 44.)

Milchsaures Eisenoxydul stellt Roder dar, indem er der mit Milchzucker versetzten Milch, sobald sie sauer zu werden beginnt, sogleich Eisenfeile zusetzt, unter möglichstem Luftausschluss bis zu Beendigung aller Einwirkung stehen lässt, dann rasch durch Leinwand filtrirt und schnell zur Krystallisation abdampft. Sind die Krystalle nicht weiss genug, so wäscht man sie auf einem Trichter mit kaltem Wasser aus. (*Jahrb. f. prakt. Pharm. VI. p.* 45.)

Entdeckung des Arsens: Roder schlägt vor, die verdächtigen Substanzen mit Bleizucker zu erhitzen, um den Alkarsingeruch hervorzurufen. Nach Bunsen entsteht jedoch Alkarsin nur bei Anwendung essigsaurer Alkalien. Ricker hat in der That gefunden, dass reine arsenige Säure mit Bleizucker erhitzt, keine Spur von Alkarsin giebt, dass aber bei Zusatz von etwas Schwefel alkarsinartig riechende Dämpfe entbunden werden. Der Scherbenkobalt aber, an welchem Roder die zu seinem Vorschlage führenden Versuche anstellte, enthielt Schwefel nach R's eigner Angabe. (*Jahrb. f. prakt. Pharm. VI. p.* 45—47.)

Entdeckung kleiner Mengen von Jodkalium. Wenn man eine wässrige Auflösung von Jodkalium oder Jodnatrium mit Jodsäure versetzt, so scheidet sich augenblicklich Jod aus. Nach Winckler bilden 6 Aeq. Jodsäure mit 5 Aeq. Jodkalium 5 Aeq. jodsaures Kali und 6 Aeq. Jod werden abgeschieden. Unter gehöriger Vermeidung der Umstände, unter denen die Jodsäure selbst reducirt wird, kann man hiernach den Zusatz von Jodsäure und Stärkmehl sehr gut zu Nachweisung von kleinen Mengen Jodkalium benutzen. Wahrscheinlich verhält sich Bromsäure zu Bromkalium und Bromnatrium ähnlich. (*Jahrb. f. prakt. Pharm. V. p.* 70 und 207.)

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Hirschfeld.

Digitized by Google

Pharmaceutisches

Central-Blatt

für

1843.

Vierzehnter Jahrgang.

Zweiter Band,
von No. 31 bis No. 60.

Mit einer Steindrucktafel.

Leipzig,
Verlag von Leopold Voss.

Digitized by Google

Digitized by Google

Pharmaceutisches Central Blatt.

5. Juli 1843. № 31.

Redaction: *Dr.* A. Weinlig.

INHALT. Versuche über den Quecksilbergehalt des *Decoct. Zittmanni fortius*, von Riegel. — Untersuchung der *Lobelia inflata*, von H. Reinsch. — Ueber Zimmtschwefelsäure und ihre Salze, von Herzog. — Zusammensetzung des normalen Schleims der Luftwege, nach Nasse. — Versuche über Metamorphosirung des Albumins in Fibrin und Casein, von Dr. H. Hoffmann.

KL. MITTH. Anwendungsform der Stärke als Reagens. — Jodhaltige Salpetersäure und Salzsäure. — Farbloses käufliches Jalappenharz. — Phosphorsaures Eisenoxyd. — Eigenthümliche Bildung der Eisensäure. — Freiwillige Bildung von doppeltkohlens. Kali.

Versuche über den Quecksilbergehalt des *Decoct. Zittmanni fortius*, von Riegel.

Folgende Versuche sollten besonders zu Ermittelung des Zustandes dienen, in welchem das Quecksilber sich hier vorfindet.

Es wurden zuerst 1 Unze Calomels, 3 Unzen Alaunzuckers und 2 Drachmen Zinnobers mit 48 Unzen destillirten Wassers so lange gekocht, bis ungefähr noch 8 bis 10 Unz. Flüssigkeit übrig waren, die von dem Bodensatze durch Aussüssen und Filtriren getrennt wurden. Das Filtrat ward hierauf bei gelinder Wärme gänzlich eingedampft, der Rückstand mit kochendem Alkohol behandelt, und nachdem von der alkoholischen Lösung der Weingeist durch vorsichtiges Verdunsten entfernt, in Wasser gelöst. Diese Lösung, die Lakmuspapier sehr schwach röthete, gab durch ihre Reactionen mit Zinnchlorür und Schwefelwasserstoff, sowie durch ein in die Auflösung gestelltes blankes Kupferblech und mit Stanniol belegten Golddraht und Silbernitrat eine geringe Menge von Quecksilber und Chlor zu erkennen. In dem in Alkohol unlöslichen Theile des wässrigen Auszugs konnten nach vorherigem Auflösen in Wasser noch Spuren von Quecksilber durch Anwendung eines in die Auflösung gestellten blanken Kupferblechs nachgewiesen werden.

Bei einem zweiten Versuche, mit einer eben so grossen Menge von Substanzen, wie beim ersten Versuche, wurde die sämmtliche Flüs-

Digitized by Google

sigkeit verdunstet und die rückständige Masse auf die oben angegebene Weise zuerst mit Alkohol und dann mit Wasser extrahirt. In der alkoholischen Lösung, die Lakmuspapier (wahrscheinlich von der freien Schwefelsäure) ziemlich stark röthete, wurde durch Chlorbaryum und Silbernitrat und ausserdem mittels Zinnchlorürs und Kupferbleches auch noch Quecksilberoxyd aufs Bestimmteste nachgewiesen; die Reaction mit Schwefelwasserstoff ward erst nach mehreren Stunden deutlich sichtbar. Die Löslichkeit in Königswasser, das Vorhandensein von Quecksilber und Chlor, so wie die wegen geringen Materials etwas undeutliche Reaction von Kali, sprechen unzweideutig für die Anwesenheit, resp. Bildung von Quecksilberchlorid. Eben so konnten in der Auflösung des nach Behandlung mit Alkohol gebliebenen Rückstandes, der grösstentheils aus Alaun bestand, noch Spuren von Quecksilber entdeckt werden.

Bei einem dritten Versuche ward die Hälfte der oben angegebenen Quantität von Calomel, Alaunzucker und Zinnober mit 12 Unzen Sassaparille und 72 Pfund Wassers nach Vorschrift der preussischen Pharmakopöe (ohne den Zusatz von Anis, Fenchel, Sennesblätter und Süssholz) bis auf 24 ℳ. Rückstand eingekocht, die heiss filtrirte Flüssigkeit vollständig eingeengt und der Rückstand mit Alkohol in der Siedhitze behandelt, die Auflösung vom Ungelösten durch Filtriren getrennt, eingedunstet, und dann in Wasser gelöst. In dieser Lösung konnte durch Silbernitrat Chlor, und durch Zinnchlorür und Alkoholzusatz etwas Quecksilber nachgewiesen werden. Die Anwendung des Schwefelwasserstoffgases leistete jedoch schlechte Dienste, indem das Schwefelquecksilber lange suspendirt blieb und sich schwierig filtriren liess; es wurde daher in die Flüssigkeit ein blankes Kupferblech gebracht, das sich nach 24 Stunden mit einem grauen Ueberzuge bedeckt hatte, der mit Papier gerieben eine Versilberung erzeugte, die durch Erhitzen des Kupferblechs völlig verschwand. Noch sicherer konnte das Quecksilber darin nach der Smithson'schen Methode, nach welcher ein spiralförmiger, mit Stanniol umwickelter Golddraht in die zu prüfende, mit einigen Tropfen Chlorwasserstoffsäure angesäuerte Flüssigkeit getaucht wird, aufgefunden werden. Die Auflösung in Alkohol konnte demnach nur Quecksilberchlorid enthalten. Der in Alkohol unlösliche Theil des Extracts in Wasser gelöst, liess nach der zuletzt erwähnten Methode noch Spuren von Quecksilber erkennen.

Ganz dieselben Resultate wurden erhalten, als man mit 24 ℳ. des nach der preuss. Pharmakopöe bereiteten und filtrirten Decocts operirte. Es dürfte daher nach vorstehenden Versuchen der Gehalt an Sublimat kaum bezweifelt werden. Da jedoch das Decoct nicht filtrirt, sondern blos colirt und decantirt in Gebrauch gezogen wird, so erschien es nicht uninteressant, zu wissen, welche Verbindung (ob nicht eine unlösliche Verbindung durch Zersetzung von Calomel und Zinnober gebildet) in dem aufgeschlemmten Zustande des colirten Decocts sich befinde. Die zu diesem Behufe von R. angestellten Versuche gaben kein erwünschtes Resultat. Es konnte in dem aus dem colirten Decocte (durch längeres Stehen) stets zunehmenden Absatze

Digitized by Google

das Quecksilber nur durch Behandlung mit Salpetersäure und Chlorwasserstoffsäure, oder Chlorgas, Zusatz von Wasser, Behandlung mit Schwefelwasserstoffgas, Auflösen des Schwefelquecksilbers in Chlorwasserstoffsäure und sofortigen Zusatz von Zinnchlorür und Alkohol mit Bestimmtheit nachgewiesen werden. Es dürfte jedoch als von dem Calomel und Zinnober (und als solche) aufgespült und im aufgeschlemmten (suspendirten) Zustande vorhanden angenommen werden können. Zugleich erhellet aus diesem Umstande, dass zwischen colirtem und filtrirtem, zwischen frisch bereitetem und längere Zeit (ohne verdorben zu sein) gestandenem Decoct, (indem es nach jedesmaligem Decantiren immer einen frischen Absatz bildet) unterschieden werden muss, unter der Voraussetzung, dass dieser im aufgeschlemmten Zustande sich befindenden Quecksilberverbindung medicinische Wirksamkeit zugeschrieben wird, woran doch kaum zu zweifeln sein möchte.

Zur quantitativen Bestimmung des Quecksilbergehalts sind die angeführten Methoden nicht geeignet, und zwar um so mehr, als auf diese Weise und nach dem Verfahren von Wiggers, Herberger und Lotz, die bekanntlich mit dem filtrirten Decocte operirten, keineswegs der ganze Quecksilbergehalt des Decocts, so wie es in medic. Anwendung kommt, bestimmt werden kann. 8 *U.* nach der preuss. Pharmakopöe bereiteten und filtrirten Decocts wurden bis auf etwa 4 Unz. eingeengt und Behufs der Zerstörung der organischen Stoffe mit Chlorgas behandelt, mit etwas Wasser verdünnt, filtrirt, mit Schwefelwasserstoff gesättigt und der nach einiger Zeit entstandene bräunliche Niederschlag gehörig in Chlorwasserstoffsäure gelöst, die von dem ausgeschiedenen Schwefel klare Flüssigkeit mit einer klaren Auflösung von Zinnchlorür versetzt. Die gebildete schwarzgraue Trübung verwandelte sich beim Erwärmen und Alkoholzusatz in metallisch glänzende Quecksilberkügelchen, deren Menge etwas mehr als 1,5 Milligramm betrug. Die Menge des Schwefelquecksilbers betrug gegen 2 Milligramme, welche unter Voraussetzung gleicher Zusammensetzung mit Zinnober = 1,711 met. Quecksilbers entspricht und mit den Versuchen von Herberger und Lotz vollkommen übereinstimmt. 8 *U.* des blos colirten, frisch bereiteten Decocts auf eben angegebene Weise behandelt, gaben 4,75 Milligramme met. Quecksilbers; eine gleiche Menge colirten Decocts, das einige Tage gestanden und decantirt ward, gab jedoch nur gegen 3,25 Milligr. Quecksilbers. (*Jahrb. f. prakt. Pharm. V. p.* 413—417.)

Untersuchung der *Lobelia inflata*, von H. Reinsch.

Die in Nordamerika einheimische — nach des Verf. Bemerkung von der unter demselben Namen in unseren Gärten gezogenen Pflanze, so weit die versendete Drogue zu vergleichen erlaubt, etwas abweichende — *Lobelia inflata*, welche durch Cartwright in den Arzneischatz eingeführt worden ist, kommt gegenwärtig im Handel in 2

Digitized by Google

verschiedenen Sorten vor, welche sich schon durch die Eigenthümlichkeit der Einpackung leicht unterscheiden lassen.

a) Das Paquet ist 8 Zoll lang, 2½ Zoll breit und eben so dick, mit blauem Papier umwickelt, auf der oberen Seite befindet sich ein quadratischer Zettel von gelbem Papier, auf welchem die Aufschrift:

„*Lobelia,*
Lobelia inflata
New Libanon
№. 6.“

Der Inhalt besteht fast nur aus gelblichen Stengeln, welche steif behaart sind, abwechselnde Aeste haben, und platt gedrückt sind; darunter finden sich nur wenige eirunde, gezähnte, behaarte Blätter und Blumenstiele. Am letzteren stehen die 10rippigen stumpfzähnigen Kelche in einer schlaffen Endtraube, es finden sich aber auch einige Blüthenköpfe, an welchen 5 und mehr Blüthchen neben einander stehen, welche 5zähnige Kelche haben, und denen, welche in unseren Gärten wachsen, ganz gleich kommen. Die Stengel sind übrigens auf den vier Nebenseiten des Paquets vollkommen glatt abgeschnitten. Ein solches Paquet wiegt gegen 8 Unzen und kostet 1 fl. 30 kr.

b) Die zweite Sorte kommt in grösseren, flachen Paqueten, welche ebenfalls in blaues Papier eingewickelt und stark zusammengepresst sind, auf der oberen Seite findet sich ein schmaler Zettel von gelbem Papier, auf welchem die Worte:

„*Lobelia inflata*
Indian tobago“

stehen; es ist 8 Zoll lang, 4 Zoll breit und 1½ Zoll dick. Ein solches Paquet wiegt 16 Unzen, ist also noch einmal so schwer, wie die Sorte *a*, kostet aber nur 2 fl., ist folglich um ⅓ wohlfeiler als *a*. Der Inhalt besteht aus meist grünen, nur wenig röthlichen, steifhaarigen, starkbeblätterten Stengeln, an denen keine Blüthen bemerkt werden konnten; besitzt einen weit stärkeren, etwas tabakähnlichen Geruch, als die Lobelia in den kleineren Paqueten, der Geschmack ist hingegen weit schwächer. Jedenfalls ist letztere vor, jene nach oder während der Blüthezeit gesammelt worden, und, dem Geschmacke nach zu urtheilen, gewiss vorzuziehen. Ueberhaupt ist die Sorte *b*, auch nicht so reinlich gesammelt, es fanden sich darunter mehrere Hühnerfedern, auch Koth, einige Halme von *Phleum* und *Plantago*, so wie eine ziemliche Menge kleiner schwarzer Samen, welche wahrscheinlich von letzterer Pflanze herstammten. Die folgenden Untersuchungen wurden mit der Sorte *a* angestellt.

Das Decoct ist schwach bräunlich, schäumt nicht, schmeckt eigenthümlich stechend, besonders am Gaume, wird durch Weingeist und Säure schwach getrübt, durch Ammoniak gebräunt, durch Jod nicht gebläut, durch essigsaures Eisenoxyd braungrün getrübt, durch essigsaures Blei reichlich gelb und durch Galläpfeltinctur weiss gefällt.

Durch Destillation des Krautes mit Wasser gelingt es, ein neutrales, trübes, nach Heu riechendes Wasser zu erhalten, aus dem sich

Digitized by Google

ein milde schmeckendes, ziemlich stark riechendes ätherisches Oel in geringer Menge abscheiden lässt.

Die Analyse gab folgendes Resultat:

Wasser	0,110
Aetherisches Oel	unbestimmbar
Weingeistiges Extract.	
Chlorophyll, Wachs, Harz, Stearin	0,055
Eigenthümlicher Stoff (Lobeliin)	0,022
Aromatisches Harz	0,013
Pflanzenleim	0,028
Wässriges Extract.	
Schleimgummi	0,060
Kali-, Kalk-, Talk-, Eisen u. Mangan-Salze mit organischen und unorganischen Säuren	0,024
Kali-Auszug.	
Schleimgummi	0,424
Pflanzenfaser	0,266
	1,002

Das sogenannte **Lobeliin** erhielt man durch Behandlung des mit Aether erschöpften weingeistigen Extracts mit Alkohol von 94 p. c., Abdampfung der Lösung und Ausziehen des Extracts mit Wasser. Beim Verdunsten der sauer reagirenden, gelblichbraun, schwach bitter und hintennach äusserst kratzend und tabakähnlich schmeckenden Lösung bleibt das Lobeliin zurück. — Im trocknen Zustande bildet es eine glänzende, schwach gelblich gefärbte, hygroskopische, gummiartige Substanz, welche im Platinlöffel leicht schmilzt, wobei sich ein stechender eigenthümlich riechender Dampf entwickelt, die ferner sich aufbläht, dann sich entzündet und mit heller Flamme verbrennt. Die etwas schwer verbrennliche Kohle hinterlässt kaum eine Spur Asche. Es ist in Wasser und Alkohol leicht, nicht in Aether löslich. Die wässrige Lösung schäumt nur wenig beim Schütteln. Sie wird von Ammoniak nicht getrübt und ihre Farbe nur wenig dunkler. Säuren verändern die Lösung nicht. Jodtinctur bringt auch noch in der sehr verdünnten Lösung eine rothbraune Trübung hervor. Gallapfeltinctur erzeugt einen voluminösen weissen flockigen Niederschlag. Essigsaures Eisenoxyd bildet eine dunkelbraune Färbung. Essigsaures Kupfer, essigsaures Blei, Brechweinsteinlösung, salzsaures Zinnoxydul und Sublimatlösung reagiren nicht. Salpetersaures Quecksilberoxydul erzeugt

Digitized by Google

einen hellgelben, salpetersaures Silber einen weissen, bald ins Braunrothe übergehenden Niederschlag.

Es ist klar, dass das auf diese Weise dargestellte Lobeliin noch nicht vollkommen rein ist, da es von der stickstoffhaltigen pflanzenleimartigen Substanz immer noch etwas hartnäckig zurückhält, von welcher es sich auch durch Behandlung mit absolutem Alkohol und Wasser nicht vollkommen trennen lässt.

Als Pflanzenleim ist der in starkem Weingeist unlösliche, aber in Wasser lösliche Theil des weingeistigen Extracts aufgeführt. Er bildet eine gummige, nach dem Trocknen spröde und glänzende, schwach bitterliche, beim Schütteln ihrer Lösungen stark schäumende Substanz, welche beim Verbrennen deutliche Zeichen von Stickstoffgehalt giebt, aber beim Kochen der Lösung nicht gerinnt.

Als Schleimgummi endlich ist eine im wässrigen Decocte sowohl, als alkalischen Auszuge vorhandene Substanz aufgeführt, welche mit Alkohol und Säuren keine Gallerte bildet, durch Kochen mit Alkalien weder Pectinsäure noch Humin liefert, von Alkohol weder flokkig noch gallertartig, sondern schleimig gefällt, von Jod nicht gefärbt wird. *(Jahrb. f. prakt. Pharm. V. p. 292—304.)*

Ueber Zimmtschwefelsäure und ihre Salze, von Herzog.

Giesst man concentrirte Schwefelsäure auf Zimmtsäure, ohne einen grossen Ueberschuss der erstern anzuwenden, so scheidet sich, wenn man unmittelbar darauf Wasser zusetzt, ein Theil Zimmtsäure wieder aus; nimmt man aber auf 1 Theil Zimmtsäure 8—12 Th. Nordhäuser Schwefelsäure von 1,92—1,87 spec. Gew., so setzt sich nach vollendeter Auflösung beim Zusatze von Wasser entweder gar nichts, oder nur Spuren eines bräunlichen Pulvers ab. Die Auflösung erfolgt unter schwacher Wärmeentwickelung ohne Auftreten von schwefliger Säure. Nach dem Verdünnen mit Wasser digerirt man die Flüssigkeit mit kohlensaurem Baryt so lange, bis eine abfiltrirte Probe nicht mehr durch Chlorbaryum gefällt wird. Das erhaltene Barytsalz zersetzt man am besten durch Bleiessig und behandelt den Niederschlag mit Schwefelwasserstoff. Die vom Schwefelblei abfiltrirte farblose Flüssigkeit wird anfangs im Wasserbade und zuletzt unter der Luftpumpe über Schwefelsäure verdunstet. Die Säure krystallisirt nicht aus der wässrigen Lösung und hinterlässt in der Schale einen amorphen, schwach gelblich gefärbten Rückstand.

Die auf diese Weise erhaltene Zimmtschwefelsäure verliert bei 100° nichts mehr an ihrem Gewicht; sie zieht an der Luft ein wenig Feuchtigkeit an, löst sich in Wasser und Alkohol leicht auf, die Auflösung reagirt sauer und schmeckt schwach säuerlich. Aus der alkoholischen Flüssigkeit krystallisirt sie beim freiwilligen Verdunsten in ziemlich langen Prismen des zwei- und eingliedrigen Systems; die Krystalle enthalten Wasser, ziehen Feuchtigkeit an, ohne zu zerflies-

Digitized by Google

sen, verlieren aber sowohl unter der Luftpumpe, als auch bei 25° an der Luft nicht allein alle Feuchtigkeit, sondern auch ihr gebundenes Wasser, indem sie weiss werden. — Nach einer approximativen Bestimmung enthalten dieselben 6 Atome Krystallwasser. — In einer Glasröhre erhitzt, schmilzt die bei 100° getrocknete Säure, giebt dann Wasser ab, ohne sich zu verflüchtigen, und verkohlt unter Verbreitung aromatisch riechender Dämpfe. Im Platinlöffel verbrennt die Kohle zwar schwer, aber vollständig.

Die bei 100° getrocknete Säure besteht aus:

C	47,54	47,619	18 =	1375,83	47,80
H	3,83	3,702	16 =	99,83	3,47
O	13,96	48,679	4 =	400,00	13,90
SO_3	34,67		2 =	1002,33	34,83
	100,00	100,000		2877,99	100,00

Die Säure ($\overline{CiS}$) ist aber wohl = $C_{18} H_{12} O_2 + 2 SO_3 + 2 H_2O$ anzusehen.

Wird die Zimmtschwefelsäure mit concentrirter Salpetersäure übergossen, so löst sie sich allmälig auf ohne Gasentwickelung, ohne Freiwerden von Wärme und ohne Abscheidung von Kryställchen; man kann selbst sehr gelinde erwärmen, ohne dass eine Reaction wahrgenommen wird. Treibt man aber die Temperatur bis zu 44°, so findet eine Reaction Statt und es entwickeln sich eine Zeit lang Gasblasen; bei 50° ist die Gasentwicklung stark und die Röhre erfüllt sich mit gelbrothen Dämpfen, indem man in der Flüssigkeit selbst sich einzelne Krystallhäufchen bilden sieht, die nach dem Erkalten verschwinden und beim Erhitzen wieder erscheinen, ohne dass sich die Menge vermehrte. Geruch nach bitteren Mandeln ist, selbst nachdem die Temperatur bis auf 90° getrieben ist, weder in der heissen noch kalten Flüssigkeit wahrzunehmen. — In der salpetersauren Lösung ist nach dem Verdünnen mit Wasser auch keine Spur Schwefelsäure mittels Chlorbaryum nachzuweisen; es entsteht aber nach längerer Zeit ein leichter krystallinischer Niederschlag, der auch kein saurer zimmtschwefelsaurer Baryt zu sein scheint. —

Mit Salzsäure und Alkohol der Destillation unterworfen, indem das Uebergegangene dreimal zurückgegossen wurde, zeigte sich in dem Destillate kein fremder Körper und war auch in der rückständigen geringen Menge Flüssigkeit keine Abscheidung wahrzunehmen; wurde letztere auf einem Uhrglase an der Luft verdunsten gelassen, so bildeten sich kleine Punkte, um welche sich sehr niedliche Kryställchen sternförmig gruppirten, die sowohl in Wasser als Alkohol leicht löslich waren.

Die reine Zimmtschwefelsäure fällt nur die Auflösungen des basisch-essigsauren Bleioxyds, des salpetersauren Quecksilberoxyduls und nach längerer Zeit die des Chlorbaryums. Die zimmtschwefelsauren Alkalien verhalten sich fast eben so, mithin sind die meisten zimmtschwefelsauren Verbindungen leicht löslich.

Digitized by Google

Die Säure ist eine zweibasische; in den Neutralsalzen sind zwei Aequiv. Base und in den sauren 1 Aeq. Base und 1 Aeq. Wasser enthalten, welches letztere bei 100° nicht ausgetrieben werden kann. Die Verbindungen mit den Alkalien und Erden geben beim Erhitzen schwefelsaures und schwefligsaures Alkali und nach dem Glühen einen Rückstand, welcher beim Uebergiessen mit Säuren Schwefelwasserstoff entwickelt. Die Verbindungen mit den eigentlichen Metalloxyden geben beim Glühen stets auch Schwefelmetalle, weshalb sich diese zur analytischen Bestimmung der Basen nicht so gut qualificiren als die Verbindungen der Erden und Alkalien.

Neutrales zimmtschwefelsaures Kali erhält man entweder durch Neutralisation der Säure, oder indem man den zimmtschwefelsauren Baryt mittels schwefelsaurem Kali zersetzt. — Nach dem Verdampfen der filtrirten Flüssigkeit krystallisirt das Salz nicht, sondern es bleibt eine selbst unter dem Mikroskope nicht krystallinisch erscheinende amorphe, etwas gelblich gefärbte Masse zurück, welche Feuchtigkeit aus der Luft anzieht, ohne jedoch zu zerfliessen. — In Wasser ist es leicht löslich und die Auflösung reagirt völlig neutral; beim Erhitzen im Platinlöffel zeigt es das angegebene Verhalten. Setzt man zu der wässrigen Lösung Salzsäure und verdunstet gelinde, so krystallisirt das saure Salz in feinen zusammengehäuften Nadeln heraus. In Alkohol sind beide Salze sehr schwer löslich.

Das unter der Luftpumpe vollkommen ausgetrocknete neutrale Salz gab bei 100° noch 2,9 p. c. Wasser ab. Es enthielt 30,1 p. c. Kali. Die Rechnung nach $\dot{C}\dot{i}S$, 2 KaO, aq. fordert 2,85 aq. u. 29,9 Kali.

Neutraler zimmtschwefelsaurer Baryt. Lässt man die Flüssigkeit, welche man bei der Bereitung nach der Behandlung mit kohlensaurem Baryt erhalten hat, auf gelindem Feuer verdunsten, so scheidet sich allmälig eine Kruste auf der Oberfläche ab, welche niederfällt und sich so oft erneuert, bis fast aller Baryt ausgeschieden ist. Dieser Niederschlag ist das fragliche Barytsalz, welches unter dem Mikroskope nur wenig einer krystallinischen Structur zeigt. An der Luft zieht es keine Feuchtigkeit an, in Wasser ist es fast unlöslich, bei 100° giebt es seinen ganzen Wassergehalt ab; in einer Glasröhre erhitzt, entwickelt sich ein schwacher Geruch nach Cinnamol; geglüht, hinterlässt es schwefelsauren Baryt und ein wenig Schwefelbaryum.

Das lufttrockne Salz verliert bei 100° 4,76—4,98 p. c. Wasser, es enthält 40 p. c. Baryt; die Rechnung fordert 4,79 aq. u. 39,94 Baryt. Eine Elementaranalyse des bei 100° getrockneten wasserfreien Salzes gab:

C	30,080	18 =	1375,83	30,12
H	1,788	12 =	74,87	1,63
O	4,436	2 =	200,00	4,39
SO_3	21,774	2 =	1002,33	21,95
BaO	41,922	2 =	1913,76	41,91
	100,000		4566,79	100,00

Digitized by Google

Saurer zimmtschwefelsaurer Baryt. Setzt man zu der oben erwähnten Flüssigkeit Salpetersäure und dampft ab, oder kocht man das neutrale Salz mit Wasser, dem man etwas Salpetersäure zugesetzt hat, so schlägt sich bei einiger Concentration nach dem Erkalten das saure Salz in schönen feinen Krystallnadeln nieder. Es ist luftbeständig, schwerlöslich in Wasser und Alkohol, verliert bei 100° den Glanz und giebt 2 Atome Krystallwasser ab. Geglüht, hinterlässt es nur schwefelsauren Baryt. — Uebergiesst man die Krystalle mit verdünnter Ammoniakflüssigkeit, so lösen sie sich leicht auf und es krystallisirt aus der Flüssigkeit ein Doppelsalz in zusammengehäuften Prismen, welches an der Luft Wasser und Ammoniak verliert.

Das lufttrockne Salz giebt bei 100° 5,74 p. c. aq. Das bei 100° getrocknete enthält 25,875 p. c. Baryt. Die Rechnung nach $\overline{Ci}S$, BaO, $H_2O + 2$ aq. giebt für erstere Zahl 5,70, für die zweite 25,706.

Zimmtschwefelsaures Silberoxyd. Ein Silbersalz dieser Säure kann man weder in regelmässiger Form, noch durch Fällung darstellen; man bereitet es daher am zweckmässigsten aus der schon angeführten neutralen Barytlösung mittels schwefelsaurem Silberoxyd. Die filtrirte Flüssigkeit dampft man im Wasserbade ein, und bringt dieselbe zuletzt unter die Luftpumpe, wo sie allmälig zu einer etwas grauen, glänzenden, spröden Kruste eintrocknet. Verdunstet man über freiem Feuer, so muss man sich vor der Reduction in Acht nehmen, denn bei einer noch ziemlichen Menge Flüssigkeit gesteht das Ganze plötzlich zu einer gelatinösen Masse. Das trockne Salz löst sich leicht wieder in heissem Wasser, in Salpetersäure und Ammoniak auf. Die Bestimmung des Silbers muss aber mit Salzsäure geschehen, da beim Glühen metallisches Silber und etwas Schwefelsäure zurückbleibt, was ungenaue Resultate giebt. Das Salz enthält 52,115 p. c. Silberoxyd; die Rechnung nach $\overline{Ci}S$, 2 AgO fordert 52,25. *(Journ. für pr. Chem. XXIX. p. 51—59.)*

Zusammensetzung des normalen Schleims der Luftwege, nach Nasse.

Die Untersuchung des normalen Lungenschleims hat darin Schwierigkeit, dass es schwer hält, sich die zur Untersuchung nöthige Menge Material zu verschaffen. Der Verf. veranlasste einen ganz gesunden, weder an Husten noch sonst vermehrter Secretion der Luftwege leidenden Mann, täglich Morgens von nach Reinigung des Mundes und Rachens und vor dem Frühstücke und Rauchen durch leichtes Räuspern entleerten Lungenschleim zu sammeln. Der eingetrocknete Auswurf betrug nach 8 Monaten so viel (gegen 200 Gran), dass er zu zwei Analysen dienen konnte. Im frischen Zustande sah er grauweisslich, schwach trübe, zum Theil aber auch farblos und durchsichtig aus, war zähe, bestand zum Theil aus perlartiger, wie fein gehackt

Digitized by Google

ausschender Masse, zum Theil aus homogener mit grauweisslichen Streifen, und zeigte sich unter dem Mikroskope zusammengesetzt aus einer durchsichtigen zähen Masse (Schleimsaft), welche die zahlreichen Epithelialplättchen und einzelnen Schleimkügelchen umgab. Gelblich Streifen enthaltender Auswurf wurde, falls er vorkam, nicht mit eingetrocknet, und aller Speichel ebenfalls, so viel als irgend möglich, ausgeschlossen. Dass aber auch Schleim aus dem Schlundkopfe und den Choanen mit eingesammelt wurde, konnte nicht vermieden werden. Beim Eintrocknen bräunte sich der Schleim und stellte eine lockere zerreibliche Masse dar. Diess ward fein zerrieben, gut ausgetrocknet, gewogen und dann, in zwei Hälften getheilt, auf eine etwas verschiedene Weise mit Lösungsmitteln behandelt.

Durch diese qualitative Voruntersuchung wurden nachgewiesen:

1. Eine dem Hornstoffe ähnliche, weder in Wasser noch in Alkohol und in wässrigem Weingeist, noch in Essigsäure lösliche Substanz, welche entweder einzig oder grösstentheils von den Epithelialzellen geliefert wird. Es ist dasselbe Proteinhydrat, welches Kemp aus dem Gallenschleime erhielt (mit 3 At. Wasser), Schwefel und 10 p. c. Asche enthält und wahrscheinlich in jedem Schleime sich findet. Auffallend gross ist die Menge der von Kemp gefundenen Asche, so gross wie sie der Käsestoff, und viel grösser als sie die Knorpelsubstanz liefert. Dem Verf. gab der gut ausgekochte Schleimstoff nur ungefähr 5 p. c. Asche, von der nur eine kleine Menge, die aus Natron bestand, in kochendem Wasser sich auflöste. Das Uebrige war grösstentheils phosphorsaurer Kalk. — In der nachfolgenden Analyse ist der Schleimstoff ohne die Kalksalze berechnet; diese sind aus dem ganzen Schleime gemeinsam bestimmt worden.

2. Wasserextract, welches durch Kochen erhalten wurde. Seine Menge beträgt ungefähr $^1/_3$ von der des Schleimstoffes. Grösstentheils wurde es ohne Zweifel aus dem durchsichtigen, die Epithelialzellen wie ein Cytoblastem umschliessenden zähen Schleimsafte gewonnen. Auch das in diesem enthaltene Eiweiss ward natürlich wie jedes Eiweiss durch das Kochen zum Theil in ein leimähnliches Extract verwandelt. Da aber auch die fast nur aus Hornfasern bestehenden Haare jenes Wasserextract liefern, so kann auch ein Theil von den Epithelialzellen herkommen. — Die durch das Wasser zugleich ausgezogenen Salze sind nach der Einäscherung des Extracts bei der Analyse von dem Gewichte dieses subtrahirt worden.

3. In Aether lösliches, halb festes, gelblich-weisses Fett, welches nicht blos in den Kernen der Epithelialplättchen und in den Schleimkügelchen vorhanden ist, sondern, wie das Mikroskop nachwies, auch in dem Schleimsafte sich befand.

4. Alkoholextract. Auch hier wurden bei der Berechnung die Salze abgezogen.

5. Etwas Eiweiss, welches zu dem Schleimstoffe bei der Analyse gerechnet ist.

Was ausserdem an Pyin, Keratin oder Schleimstoff, nach Simon's Bezeichnung, in dem Schleime enthalten war, ist nicht von den unter

Digitized by Google

1 angegebenen Bestandtheilen getrennt worden. Viel war von jenen nicht vorhanden, sonst würde das Extract durch kochenden wasserhaltigen Weingeist nicht in kaltem absolutem Alkohol bis auf die Salze völlig löslich gewesen sein.

Unter den löslichen Salzen waltet das Kochsalz sehr bedeutend vor. Die übrigen Salze sind schwerlich ganz so in der Art, wie sie angegeben sind, im Schleime vorhanden. Der Alkoholauszug, bei gelinder Wärme anfangs eingetrocknet, enthielt eine ziemlich grosse Menge nadelförmiger Krystalle, deren Natur nicht bestimmt werden konnte.

Die quantitativen Analysen des trocknen Schleims gaben folgende Resultate:

	1.	2.
Fett	6,04	6,49
Wasserextract	18,19	18,00
Alkoholextract und etwas Eiweiss	55,90	53,80 4,07
Kochsalz	13,38	12,81
schwefelsaures Natron kohlensaures Natron phosphorsaures Natron	1,66	1,39
phosphorsauren Kalk mit Spuren von Eisen	2,27	2,11
kohlensauren Kalk	0,55	0,75
Kieselerde und schwefelsauren Kalk, Kohle	2,00	0,57
	100,00	100,00

Der Wassergehalt des frischen Schleims ergab sich zu 95,552 p. c.

Vergleichen wir die Menge der einzelnen Bestandtheile mit den von Berzelius im Nasenschleime gefundenen, so fällt auf, dass dieser mehr Wasser und doch zugleich mehr eigenthümlichen Schleimstoff enthielt. Dagegen ist das Wasserextract beträchtlich geringer, was vielleicht von dem längern Kochen des untersuchten Schleims herrührt. Fett führt Berzelius nicht an; wahrscheinlich war es in dem Alkoholextracte mit enthalten, und diess deshalb reichlicher als in N's. Analyse. Ueberraschend ist die völlige Uebereinstimmung in der Menge des Chlornatriums.

Da es nicht ohne Interesse ist, die Zusammensetzung mehrerer Flüssigkeiten eines und desselben Menschen im Zustande der Gesundheit zu vergleichen, so fügt N. der vorstehenden Untersuchung noch die Resultate der Analyse des Blutwassers und des Eiterserums, welche beide Flüssigkeiten von demselben Manne genommen wurden, hinzu. Ein chronischer Rheumatismus der Pleura gab Veranlassung zur Application von Schröpfköpfen und hinterher zur Anwendung von einer Ableitung, die durch das höchst zweckmässige Papier von Albespeyres erzielt wurde. Das Löschpapier, welches auf dieses zur Aufsaugung des Eiters gelegt wird, wurde jeden Tag zweimal gewechselt,

Digitized by Google

eingetrocknet und späterhin, nachdem eine hinreichende Menge gesammelt schien, mit kaltem destillirtem Wasser ausgewässert. Zweimal war der Eiter aus dem nassen Papier, das nur einige Stunden auf der eiternden Fläche gelegen hatte, ausgedrückt worden, damit sein Wassergehalt bestimmt werden konnte, der sich das eine Mal auf 89,0, das andere Mal auf 87,4 p. c. belief. Der Auszug aus dem Papier ward filtrirt; die wieder aufgequollenen Eiterkügelchen blieben auf dem Filter zurück; das Filtrat sah nur leicht trübe opalescirend aus. Eingedampft, gerann es über dem Feuer. Ein grosser Theil der organischen Stoffe blieb gelöst. Da es hauptsächlich nur um das Verhältniss der Salze zu den organischen Bestandtheilen zu thun war, so wurde der ganze Rückstand, nachdem er bei Siedehitze getrocknet und gewogen war, sogleich calcinirt und die Asche darauf auf die oben beim Schleime angegebene Weise untersucht.

	Eiterserum.		Blutserum.
Wasser	890,00		906,5
organ. Bestandtheile ohne Salze	92,58		85,7
Chlornatrium	12,60		4,6
kohlensaures Natron	2,22	15,32	1,4
phosphorsaures Natron	0,32		0,9
schwefelsaures Natron	0,18		0,2
kohlensaurer Kalk	1,20	2,10	0,7
phosphorsaurer Kalk	0,90		
	1000,00		1000,0

Aus der Vergleichung obiger drei Analysen ergeben sich folgende Resultate in Betreff des Verhältnisses der Salze zu den organischen Bestandtheilen und zu einander:

1. Auf 100 Th. feste Bestandtheile kommen im Schleime 15,1, im Eiterserum 14,2, im Blutwasser aber nur 7,6 Th. lösliche Salze. Die Eiterung steht also in dieser Hinsicht der Schleimsecretion sehr nahe und kann wie diese den Körper von zu reichlich vorhandenen Salzen befreien, ohne einen grössern Verlust an Protein zu bedingen. So grosser Salzgehalt im Blutwasser wie im Eiter würde mit der Ernährung unverträglich sein.

2. Auf 100 Theile lösliche Salze kommen im Schleime 89, im Eiterserum 82, im Blutwasser 64 Th. Kochsalz. Ersterer übertrifft demnach das Blutserum fast um das Dreifache in der Menge dieses Salzes im Verhältnisse zu den organischen Bestandtheilen.

3. Auf 100 Th. lösliche Salze kommen ferner im Schleim 3, im Eiterserum 14, im Blutserum 19 Theile kohlensaures Natron. Der Schleimsaft ist also in dieser Hinsicht weit davon entfernt, eine blosse Durchschwitzung der löslichen Bestandtheile des Blutes zu sein. Viel eher gilt diess vom Eiter.

4. In 100 Th. organischer Bestandtheile des Schleims sind 3,3, im Eiterserum 2,2 Kalksalze enthalten. Im Serum ist die Menge viel

Digitized by Google

geringer, ungefähr 0,7. *(Journ. f. prakt. Chem. XXIX. pag. 59—68.)*

Versuche über Metamorphosirung des Albumins in Fibrin u. Kasein, von Dr. H. Hoffmann.

1. Bringt man das Serum von frischem Hammelblute in ein Cylinderglas von 6 Zoll Höhe und ½ Zoll Durchmesser, legt in die Flüssigkeit ein etwa Quadratzoll grosses Stück Haut (so dass es von der Flüssigkeit ganz bedeckt wird) aus dem Duodenaltheil eines Kalbsdarmes, welcher schon mehrere Tage gelegen hat, und setzt nun das Gefäss im Wasserbade einer Temperatur von 25 – 35° R. aus, wobei die obere Oeffnung des Cylinders offen bleibt, so geschieht Folgendes: Nach 24 Stunden ist die vorher klare (gelbliche oder röthliche) Flüssigkeit völlig getrübt; einen Tag weiter hat sich ein Bodensatz von ½ Zoll Höhe gebildet; nach fünf Tagen ist das Glas über die Hälfte voll eines weisslich scheinenden pulverigen Gerinsels, über welchem eine klare Flüssigkeit steht. Diese, im Anfange alkalisch, hat sich völlig verändert und zeigt gegen Curcumapapier und blaues Lakmuspapier eine neutrale Reaction. Man kann diese Production längere Zeit fortsetzen, wobei man bemerkt, dass allmälig weniger Präcipitat sich bildet. Die abfiltrirte Flüssigkeit gerinnt nicht mehr wie Serum, sondern verbreitet beim Erhitzen einen starken Geruch nach Käsematten und bildet auf der Oberfläche eine Haut von weisser Farbe.

2. Wenn das Glas wie oben gefüllt, aber eine Temperatur von nur 8° R. angewandt wird, so zeigt sich selbst nach 8 Tagen keine Veränderung; die Reaction ist nach wie vor alkalisch.

3. Wird das Präparat wie oben zugerichtet und ½ Drachme stinkender Ochsengalle zugesetzt, das Ganze dann einer Temperatur von 30° ausgesetzt, so ist der Erfolg völlig derselbe wie bei 1.

4. Wird Serum ohne Membran in einem Cylinderglase der bezeichneten Art mit einer Drachme stinkender (ammoniakhaltiger) Ochsengalle versehen, und einer Temperatur von 30° R. ausgesetzt, so zeigt sich nach vier Tagen eine schwache Trübung; am folgenden Tage hat sich ein mehrere Linien hoher Bodensatz gebildet, welcher sich bald vermehrt. Die Flüssigkeit über demselben hat eine schmuzzig olivengrüne Farbe. Ihre Reaction bleibt nach wie vor alkalisch. Wird dieselbe aber bis auf die Höhe des Präcipitats abgegossen, so zeigt diess eine entschieden neutrale Reaction.

In Bezug auf 1, 2, 3 ist zu bemerken, dass auch in längere Zeit gestandenem und schon stinkendem Serum die gleichen Erscheinungen, nur viel langsamer, zu Stande kommen. Die oben stehende Flüssigkeit bleibt alkalisch im hohen Grade, während das Gerinsel und die umgebende Flüssigkeit neutral reagirt. — Die Membran zeigt nach dem Gebrauche keine wesentliche Veränderung, sie ist aufgeweicht aber völlig zäh wie vorher. Uebler Geruch, welcher früher bemerkt wurde, zeigt sich jetzt nicht mehr.

Digitized by Google

5. Wurde Serum für sich in einem Glase der Wärme von 30° R. ausgesetzt, so änderte es sich durchaus nicht, blieb nach wie vor alkalisch, und gerann beim Erhitzen. Nach 12 Tagen zeigte sich weder Gestank noch Ammoniakentwicklung.

6. Wurde eine dünne Zuckerlösung mit etwas Galle vermischt, so zeigte sich noch nach 12 Tagen die Flüssigkeit neutral. Es fand keine Gasentwicklung Statt, und die Flüssigkeit schmeckte stark bittersüss, wie zu Anfange.

7. Wurde Serum in gleicher Quantität wie bei 1, mit 1 Drachme Speichel versetzt und der Blutwärme ausgesetzt, so änderte sich dasselbe nicht und blieb noch nach 10 Tagen alkalisch.

8. Wurde das Präcipitat auf dem Filter ausgewaschen, so zeigte es eine rein milchweise Farbe. Mehrtägiges Kochen hatte keine andere Wirkung auf dasselbe, als dass es zusammenbackte in der Form lockeren Zellgewebes. Dabei verbreitete sich starker Käsegeruch.

9. Wurde das weisse Gerinsel einer dünnen Kalilösung beigemischt und gelinde erwärmt, so löste es sich völlig zur klaren Flüssigkeit auf. Aus dieser Lösung konnte es durch Essigsäure wieder niedergeschlagen werden. In weiterm Zusatze von Essigsäure löste es sich allmälig wieder auf.

10. Durch Erhitzung geronnenes Albumin aus demselben Serum verhielt sich vollkommen wie bei 9.

11. Das Präcipitat, mit einer Mischung von zehn Theilen Wasser und 1 Theil Essigsäure übergossen, löste sich bei 30° R. nicht. Wurde aber die Mischung aus gleichen Theilen Wasser und Essigsäure gemacht, so löste es sich beim Stehenlassen zum Theil auf. Aus dieser Lösung wurde es durch Blutlaugensalzsolution völlig niedergeschlagen. Wurde eine Probe dieser sauren Lösung abgedampft, so bildete sich auf der Oberfläche eine deutliche Haut.

12. Fibrin, aus demselben Blute durch Auswaschen des Blutkuchens erhalten, wie bei 11 mit Essigsäure und Wasser behandelt, und auf 30° R. anhaltend erwärmt, hatte sich nach 14 Tagen noch nicht gelöst, sondern nur aufgelockert.

13. Präcipitat mit Wasser übergossen und bei 30° R. hingestellt, hatte sich nach 14 Tagen nicht verändert; die Flüssigkeit war klar und neutral. Ganz so verhielt sich das Fibrin aus demselben Blute.

14. Wurde das Präcipitat mit verdünntem Alkohol behandelt, so löste es sich weder in der Kälte, noch bei der Blutwärme binnen 2 Tagen.

15. Das Präcipitat mit Kalkwasser übergossen und der Blutwärme ausgesetzt, löste sich nicht auf.

16. Dasselbe gilt vom Barytwasser.

17. In verdünnter oder concentrirter Solution von phosphorsaurem Natron löste es sich beim Erwärmen nicht auf.

Der Aschengehalt eines mit Wasser, Alkohol und Aether ausgewaschenen Präcipitats der Art betrug 4,11 p. c.; das Verhältniss von C : H war nach einer Analyse des Dr. W. Hofmann 55,892 : 7,725,

Digitized by Google

wie im Fibrin und Casein. Albumin kann also auf die bezeichneten Weisen in eine, dem Fibrin und Casein indentische Form zurückgeführt werden. Wahrscheinlich beruht diess auf Bildung einer Säure, z. B. Milchsäure, und die Wirkung der Schleimhaut in den Versuchen scheint also die der milchsecernirenden Oberflächen im Organismus nachgeahmt zu haben. *(Ann. der Chem. u. Pharm. XLVI. p.* 118—122.)

Kleinere Mittheilungen.

Anwendungsform der Stärke als Reagens. Herberger empfiehlt als sehr bequeme Anwendungsform der Stärke als Reagens die in Streifen zerschnittenen durchsichtigen und elastischen Häute, welche man durch vorsichtige Eintrocknung dünnen Stärkekleisters erhält. (*Jahrb. f. pr. Pharm. V. p.* 228.)

Jodhaltige Salpetersäure und Salzsäure. Bei Gelegenheit der Darstellung von schwefels. Platinoxyd aus Chlorplatin bemerkte Herberger Entwicklung einiger Joddämpfe. Er fand, dass sowohl die Salzsäure, als die Salpetersäure, welche er zu Darstellung des Chlorplatins benutzt hatte, Jod enthielten, besonders die Salpeters.; die Schwefels. war jodfrei. Uebrigens wurde bei Untersuchung mehrerer anderer Proben von Salpeters. und Salzs. nur diese eine jodhaltig gefunden. Es muss zu Darstellung der jodhaltigen Salpetersäure offenbar ein jodhaltiger Salpeter angewendet worden sein. (*Jahrb. f. prakt. Pharm. V. p.* 227—229.)

Farbloses käufliches Jalappenharz. Herberger ist ein sehr billiges, farbloses Jalappenharz vorgekommen, welches sehr spröde, zerreiblich, in der Wärme von bekanntem Geruche des Jalappenharzes, in Weingeist, Salpetersäure, Alkalien, absolutem Aether leicht, in Terpentinöl zu 65 p. c. löslich war, von fetten Oelen nicht angegriffen wurde. Die Lösungen reagirten nicht sauer. Das Harz, welches also weder ächtes Jalappenharz, noch Lerchenschwammharz war, kam also dem Harze der stänglichen Jalappe am nächsten. Vielleicht hat ein Handelshaus auf diese Art mit der vorräthigen stänglichen Jalappe, die obsolet zu werden anfängt, räumen wollen. — Dem Verf. ist indessen von anderer Seite im Handel auch vollkommen ächtes farbloses Jalappenharz vergekommen. (*Jahrb. f. prakt. Pharm. V. p.* 230 - 232.)

Phosphorsaures Eisenoxyd. Nach Winckler besteht das durch Zersetzen säurefreien Eisenchlorids mit reinem phosphorsauren Natron als trockenes weissgelbes Pulver erhaltene phosphors. Eisenoxyd aus 39,25 Eisenoxyd, 33,50 Phosphors. und 27,25 Wasser = $Fe_2 O_3$, $P_2 O_5$ + 6aq. Löst man dieses Salz in Ammoniak auf und verdunstet die Lösung bei 30—40° C. zur Trockne, so erhält man ein nicht krystallin., glasglänzendes rothbraunes Salz (und zwar 101 Gr. desselben aus 100 Gr. lufttrocknen phosphors. Eisenoxyds), in welchem 2 Wasseratome durch 1 Atom Ammoniumoxyd ersetzt sind; es enthält nämlich 19,68 Wasser und 7,02 Ammoniak, = $Fe_2 O_3$, $P_2 O_5$, $N_2 H_8 O$, 4aq. (*Jahrb. f. prakt. Pharm. V. p.* 337—340.)

Digitized by Google

Eigenthümliche Bildung der Eisensäure. Wendet man nach Walz zu Bereitung des Jodkaliums Aetzkali an, und nimmt die Arbeit in eisernen Gefässen vor, so erhält man, nachdem die Lauge mit Jod schwach übersättigt ist, beim Verdampfen eine braunrothe Masse; wird diese jetzt zur Zersetzung des jodsauren Kalis in eisernen Tiegeln so lange geglüht, als noch Sauerstoffgas entweicht, und hierauf nach dem Erkalten in Wasser gelöst, so erhält man bisweilen eine schön violette Lösung, die alkalisch reagirt, und sich nach dem Filtriren beim Sättigen mit starken oder schwachen Säuren unter Sauerstoffgasentwicklung zersetzt; eben so wird die Lösung, beim längeren Stehen an der Luft, nach und nach unter Abscheidung von Eisenoxyd entfärbt. Die Erscheinung kam nur dann vor, wenn beim Lösen des Jods in Kalilauge ein Ueberschuss von Jod angewendet wurde, dem aber später ein Ueberschuss von Kali folgen muss. Es erzeugte sich Jodeisen, welches sich später beim Versetzen mit Kalilauge zersetzt, wodurch das Eisenoxydul in sehr feinzertheiltem Zustande in die Masse kommt. Wird nun die trockene Masse, welche Eisenoxydul und freies Kali enthält, geglüht, so entweicht eine Menge Sauerstoffgas aus dem jodsauren Kali, das im *Status nascens* sich mit dem Eisenoxydul verbindet. (*Jahrb. für prakt. Pharm. V. S.* 344—346.)

Freiwillige Bildung von doppeltkohlens. Kali hat Riegel in einer langsam eingedampften, ganz reinen und kohlensäurefreien Aetzkalilauge bemerkt, welche im nicht ganz concentrirten Zustande über Nacht stehen blieb. Am Morgen fanden sich auf der Oberfläche, an den Wänden und dem Boden Krystalle des reinsten doppeltkohlensauren Kalis. (*Jahrb. f. prakt. Ph. V. S.* 368.)

Anzeiger.

Die Gebühren für die Zeile oder deren Raum sind 2 Ngr. — Alle angezeigten Bücher sind durch **Leopold Voss** in **Leipzig** zu beziehen.

Gold, Platin und Silberflüssigkeit,

so wie auch

Gold, Platin und Silbersalz in Pulverform

zur augenblicklichen, hydroelektrischen Contacts-Vergoldung, Platinirung und Versilberung ohne galvanischen Apparat; von Eisen, Kupfer, Messing, Neusilber, Silber u. s. w. Gold und Platin die Flasche von 2 Unzen 40 kr., dito Pulver 30 kr., Silberflüssigkeit die Flasche dito 20 kr., dito Pulver 15 kr. Lampenapparat dazu 30 à 36 kr. zu haben

nebst Anweisung bei

W. BATKA

in Prag am Bergstein 357. Wien Apotheke zum Engel, am Hof 324. Nürnberg bei Herrn Chr. Seihm, Berlin, polytechn. Agentur, Triest, bei Herrn J. B. Fentler. Hamburg bei Herrn H. W. Dieckmann. Leipzig in Tauber's physikalischem Institut.

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Hirschfeld.**

Digitized by Google

Pharmaceutisches Central Blatt.

12. Juli 1843. № 32.

Redaction: Dr. A. Weinlig.

INHALT. Untersuchung mehrerer Pflanzenaschen, von HERTWIG. — Ueber einige Solaninsalze, von BAUMANN. — Ueber das Quercin, von GERBER. — Untersuchung des Masopins, von GENTH. — Ueber eine der Senega beigemischte fremde Wurzel, von DEMONG. — Ueber das gesunde und kranke Blut mehrerer Haussäugethiere, von ANDRAL, GAVARRET und DELAFOND.

KL. MITTH. Cyaneisenkupferkalium. — Versuche über die Säuren des Magensaftes, von ENDERLIN. — Basisches Chlorzink. — Kalkreiche englische Magnesia. — *Terra Siena* und *Umbra*.

Untersuchung mehrerer Pflanzenaschen, von HERTWIG.

Das bei folgenden Analysen eingeschlagene Verfahren war durchgängig folgendes:

Die zu analysirende Asche wurde zuerst einer anhaltend starken Glühhitze im Platintiegel ausgesetzt, und ein möglichst grosser Luftzutritt durch Umrühren derselben mit einem Glasstabe bewirkt; in den meisten Fällen fand dadurch eine vollständige Verbrennung der Kohlentheile Statt. Um nun den bei dieser Hitze aus dem kohlensauren Kalk entstandenen Aetzkalk wieder in Verbindung mit Kohlensäure zu erhalten, wurde eine bestimmte Menge der geglühten Asche im Platintiegel mit kohlensaurem Ammoniak gleichmässig angefeuchtet und nach einigem Stehen getrocknet. Hierauf wurde dieselbe einer gewöhnlichen Rothglühhitze bei unvollkommenem Verschlusse des Deckels ausgesetzt, nach dem Erkalten des Tiegels gewogen und zur Analyse verwandt; hierbei verliert der kohlensaure Kalk seine Kohlensäure nicht, während die mit Kohlensäure verbunden gewesene Bittererde als solche in der Asche vorhanden ist.

Die so zubereitete Asche wurde nun mit kochendem Wasser so lange ausgewaschen, bis ein Tropfen des Filtrats nur noch einen ganz geringen Rückstand auf dem Platinbleche liess; darauf der in Wasser unlösliche Theil der Asche getrocknet und der Rothglühhitze ausgesetzt. Dieser bestand in allen untersuchten Aschen aus Kieselsäure, kohlensaurem Kalk, phosphorsaurer Bittererde, phos-

Digitized by Google

phorsaurer Kalkerde, phosphorsaurer Thonerde u. phosphorsaurem Eisenoxyd. Ausserdem enthielt die Asche von Buchenholz und Rinde noch phosphorsaures Manganoxydul.

Um diese Substanzen von einander zu trennen, wurde die mit Salzsäure in geringem Ueberschusse versetzte Asche bis zur Trockenheit eingedampft. Hierauf wurden in dem in Salzsäure löslichen und von der Kieselsäure durch Behandlung mit Wasser getrennten Theile der Asche die phosphorsauren Erden und das phosphorsaure Eisenoxyd durch kaustisches, von Kohlensäure freies Ammoniak gefällt und bei der Trennung derselben von der Auflösung, welche Chlorcalcium, Chlormagnesium und auch gewöhnlich phosphorsaure Bittererde enthielt, die gewöhnlichen Vorsichtsmaassregeln beobachtet. Aus der Auflösung fällte man sodann den Kalk durch kleesaures Ammoniak und dampfte das Filtrat bis auf ein geringes Volum ein. Nach erneuertem Zusatze von Ammoniak und einigem Stehen schied sich die phosphorsaure Bittererde als basisch-phosphorsaure Ammoniak-Talkerde krystallinisch aus; aus der davon abfiltrirten Flüssigkeit wurde die Bittererde durch in grossem Ueberschusse hinzugesetztes phosphorsaures Natron niedergeschlagen und als basisch-phosphorsaure Ammoniak-Bittererde bestimmt.

Die Trennung der phosphorsauren Erden und des phosphorsauren Eisenoxyds von einander geschah nach einer von Fresenius u. Will angegebenen Methode. Man löste nämlich die geglühte und ihrem Gewichte nach schon bestimmte Menge der phosphorsauren Salze in Salzsäure auf und schlug sie sodann durch Ammoniak wieder nieder. Hierauf wurde der entstandene Niederschlag mit überschüssig hinzugesetzter Essigsäure gekocht; in dieser sind phosphorsaures Eisenoxyd und phosphorsaure Thonerde vollkommen unlöslich, während phosphorsaurer Kalk und phosphorsaure Bittererde vollständig gelöst werden. In dem Filtrate fällte man den Kalk durch kleesaures Ammoniak und aus seiner Gewichtsmenge berechnete man die Menge des phosphorsauren Kalks ($8\,CaO + 3\,P_2O_5$). Die phosphorsaure Bittererde bestimmte man aus dem Gewichtsverluste. Der in Essigsäure unlösliche Niederschlag wurde getrocknet, geglüht und gewogen, hierauf in Salzsäure wieder aufgelöst. Durch thonerdefreies Aetznatron trennte man sodann das Eisenoxyd von der Thonerde, und bestimmte sie ihrem Gewichte nach als basisch phosphorsaure Verbindungen.

Der auflösliche Theil der Aschen enthielt kohlensaures Kali, kohlensaures Natron, schwefelsaures Kali und Chlornatrium; in keiner derselben fanden sich phosphorsaure Alkalien. Zur Bestimmung des relativen Verhältnisses von Kali und Natron in den Aschen nahm man von einer beliebigen Gewichtsmenge Asche den auflöslichen Theil und verwandelte die alkalischen Salze in Chlormetalle. In einer bestimmten Gewichtsmenge derselben erhielt man durch Platinchlorid die Menge des Chlorkaliums und aus dem Gewichtsunterschiede beider die Menge des Chlornatriums.

Die Resultate der angestellten Analysen sind nun folgende:

Digitized by Google

Asche von	Buchenholz.	Buchenrinde.	Tannenholz.	Tannenrinde.	Tannennadeln	Fichtennadeln	Havannatabak	Hanöv. Tabak	Rothbuchen-stroh.	Erbsenstroh 1	Erbsenstroh 2	Kartoffel-kraut.
kohlens. Kali	11,72		11,30				16,18		13,32	4,16	4,34	
kohlens. Natron	12,37		7,42				1,94	1,61	16,06	8,27		4,69
schwefels. Kali	3,49	3,02	Spur	2,95	29,09	12,67	7,39	12,20	3,24	10,75	11,99	
Chlornatrium	Spuren		Spur				8,64	9,24	0,28	4,63		
kiesels. Kali	—		—		—	3,90	—	—	—	—	3,72	2,28
kohlens. Kalk	49,54	64,76	50,94	64,98	15,41	63,32	51,38	40,00	39,50	47,91	49,73	48,68
Magnesia	7,74	16,90	5,60	0,93	3,89	1,86	7,09	4,27	1,92	4,05	1,38	3,76
phosphors. Kalk	3,32	2,71	3,43	5,03		6,35			6,43	5,15	1,15	
phosphorsaure Magnesia	2,92	0,66	2,90	4,18	38,36				6,66	4,37	7,82	5,73
bas. phosphorsaures Eisenoxyd	0,76	0,94	1,04	1,04		0,88	9,04	17,95		0,90		1,30
basisch phosphorsaure Thonerde	1,51	0,46	1,75	2,42		0,71			3,49	1,20	3,64	2,75
phosphors. Mangauoxydul	1,59	—	Spur	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Kieselerde	2,46	9,04	13,37	17,28	12,36	10,31	8,26	15,25	7,97	7,81	15,54	29,81
	97,42	98,39	97,74	98,81	99,11	100,00	99,92	100,52	98,87	99,10	99,31	100,00

Digitized by Google

Das Erbsenstroh No. 1 war von Duderstadt, No. 2 von Mühlhausen in Thüringen. In der Asche des Tabaks tritt schwefelsaures Natron statt des schwefelsauren Kali auf und zwar im Havannatabak allein, im Hannöv. Tabak bestehen die 12,2 p. c. schwefels. Salze aus 1,09 schwefels. Natron und 11,11 schwefelsaurem Kali. — Beim Kartoffelkraute ist wegen der Schwierigkeit vollständiger Entfernung aller erdigen Theile der Kiesclerdegehalt wahrscheinlich etwas zu gross. Die Asche der Kartoffelknollen enthält 85,81 p. c. lösliche u. 14,19 p. c. unlösliche Bestandtheile.

Von den bei 100° getrockneten Substanzen lieferten: Erbsenstroh No. 2 5,047 p. c., Fichtennadeln 6,25 p. c., Tannennadeln 2,31 p. c., Tannenholz 0,328 p. c., Tannenrinde 1,785 p. c., Buchenholz 0,384 p. c., Buchenrinde 6,618 p. c. Asche; um also 100 *Gt.* Asche zu erhalten, deren Bestandtheile sich dann aus der obigen Tabelle unmittelbar ergaben, würden bei Annahme vollständiger Einäscherung erforderlich sein, von Buchenholz 25781 *Gt.*, Buchenrinde 1511 *Gt.*, Tannenholz 30488 *Gt.*, Tannenrinde 5602 *Gt.*, Tannennadeln 4329 *Gt.*, Fichtennadeln 1600 *Gt.*, Erbsenstroh No. 2 1981 *Gt.* (*Ann. der Ch. u. Ph. XLVI. p.* 97—117.)

Ueber einige Solaninsalze, von Baumann.

Der Verf. hat einige bisher noch ungekannte Salze des Solanins dadurch dargestellt, dass er die betreffende Säure in Wasser auflöste, die Flüssigkeit erhitzte und nun Solanin so lange hinzufügte, bis nichts mehr davon aufgelöst wurde. Die filtrirte klar ablaufende Flüssigkeit wurde bei sehr gelinder Wärme langsam abgedampft.

I. Krystallisirbare Salze.

1) Schleimsaures Solanin krystallisirt sehr schön in büschelförmigen weissen Nadeln, welche sich unter dem Mikroskope als gerade rhombische Prismen erkennen liessen. In kaltem Wasser ist es leicht auflöslich und die Flüssigkeit reagirt völlig neutral auf Lakmus- und Curcumapapier. Aetzammoniak färbte die Lösung schwach braun und schied das Solanin ab. Jodwasser wurde sogleich dunkelbraun gefärbt. Salpetersaures Silberoxyd gab einen Niederschlag (weisses Pulver) von schleimsaurem Silberoxyd, welches am Lichte violett und endlich schwarz wurde.

2) Gerbsaures Solanin. Die heisse klare Lösung trübte sich beim Erkalten von ausgeschiedenem gerbsaurem Solanin; beim Erwärmen wurde sie wieder völlig klar. Das Salz krystallisirt in büschelförmig gruppirten gelben Nadeln, ist in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht und völlig löslich. Die Auflösung röthet Lakmuspapier. Sie wird beim Stehen an der Luft grünlich gefärbt. Aetzammoniak färbt die Flüssigkeit, unter Abscheidung von Solanin, roth, von gebildetem huminsaurem Ammoniak. Jodwasser wurde entfärbt; auf Zu-

Digitized by Google

salz von etwas Aetzammoniak trat aber sogleich die braune Farbe hervor. Jod in Stücken zeigte ebenfalls das Solanin erst dann an, wenn etwas Alkali zu der Flüssigkeit hinzugefügt worden war. Die Flüssigkeit blieb völlig klar und die Reaction erfolgte augenblicklich. Eisenvitriol färbte die Flüssigkeit sogleich schwarzblau.

3) Bernsteinsaures Solanin. Farblose, durchscheinende, spiessförmig über einander liegende Nadeln (ähnlich schön krystallisirtem Pyrolusit), in kaltem Wasser leichtlöslich. Die Auflösung röthet Lakmuspapier. Aetzammoniak scheidet das Solanin aus. Essigsaures Bleioxyd giebt einen weissen, im Uebermaasse des Sättigungsmittels völlig löslichen Niederschlag von bernsteinsaurem Bleioxyd.

II. Nicht krystallisirbare Salze.

4) Ameisensaures Solanin ist eine gummiartige idiotypisch-amorphe durchscheinende Masse. In Wasser ist sie schwerlöslich; das Salz zerfällt dabei in ein saures und basisches; die von dem unlöslichen Theile abfiltrirte Flüssigkeit reagirt sauer. Aetzammoniak scheidet das Solanin ab, salpetersaures Silberoxyd wird schnell reducirt.

5) Benzoësaures Solanin. Idiotypisch-amorphe Masse, jedoch von ganz anderer Zeichnung als die des vorigen Salzes. Es ist in Wasser schwerlöslich und zerfällt ebenfalls in ein saures u. basisches Salz. Die von letzterem abfiltrirte Flüssigkeit reagirt sauer. Ammoniak scheidet das Solanin ab. Beim vorsichtigen Erhitzen des Salzes lässt sich die Benzoësäure leicht am Geruche erkennen. Ein Versuch, das Salz aus der weingeistigen Lösung seiner Bestandtheile darzustellen, zeigte, dass es auf diesem Wege nicht gelingt, indem erst das Solanin und dann die Benzoësäure abgeschieden wurden.

6) Blausaures Solanin. Idiotypisch-amorphe, wasserklare, gummiartige Masse, welche sich durch die regelmässige Zeichnung der Sprünge, die vom Mittelpunkte nach der Peripherie liefen, auszeichnete. In Wasser ist das Salz schwerlöslich und zerfällt ebenfalls in ein saures und basisches. Die abfiltrirte Flüssigkeit reagirt sauer. Aetzammoniak scheidet das Solanin ab. Salpetersaures Silberoxyd giebt eine weisse Trübung, welche am Lichte violett wird.

7) Gallussaures Solanin. Idiotypisch-amorphe Masse, welche in Wasser leichtlöslich ist; die Auflösung reagirt sauer. Ammoniak färbt die Flüssigkeit braun von huminsaurem Ammoniak, während zugleich Solanin abgeschieden wird. Jodwasser zeigte ebenfalls das Solanin an. Eisenvitriol färbte die Auflösung sogleich schwarzblau.

8) Weinsaures Solanin. Idiotypisch-amorphe, gummiartige, farblose Masse; in Wasser ist sie schwerlöslich, die Auflösung reagirt sauer. Ammoniak scheidet das Solanin ab. Essigsaures Bleioxyd giebt einen weissen, krystallinischen Niederschlag von weinsaurem Bleioxyd, der in verdünnter Essigsäure völlig löslich ist.

9) Citronensaures Solanin. Wie voriges Salz; ebenfalls schwerlöslich. Die Auflösung ist sauer. Ammoniak scheidet das So-

Digitized by Google

lanin ab. Essigsaures Bleioxyd giebt einen weissen, in Wasser unlöslichen, in verdünnter Essigsäure aber langsam und völlig löslichen Niederschlag von citronensaurem Bleioxyd.

10) Traubensaures Solanin. Wie vorige Salze, aber etwas leichter löslich. Die Auflösung reagirt sauer. Aetzammoniak scheidet das Solanin ab. Essigsaures Bleioxyd giebt einen weissen, in Essigsäure leicht und völlig löslichen Niederschlag von traubensaurem Bleioxyd.

11) Aepfelsaures Solanin. Wie vorige Salze, aber in W. leichtlöslich. Die Auflösung ist sauer. Aetzammoniak scheidet das Solanin ab. Essigsaures Bleioxyd giebt einen weissen, käsigen Niederschlag von äpfelsaurem Bleioxyd, der im Uebermasse des Fällungsmittels leichtlöslich ist.

Das salpetersaure Salz ist aus seiner Auflösung durch Abdampfen auf den gewöhnlichen Wegen nicht darzustellen. Drei verschiedene Versuche führten nicht zu dem gewünschten Ziel.

1) In sehr verdünnte erwärmte Salpetersäure wurde so lange Solanin gegeben, bis nichts mehr aufgelöst wurde. Die filtrirte Lösung wurde, wie die vorigen Salze, bei gelinder Wärme abgedampft. Bei einer gewissen Concentration wurde die Flüssigkeit gelblich; es entwichen stark sauer riechende, Lakmuspapier röthende, weisse Dämpfe. Zugleich schieden sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit braune ölartige Tropfen ab, welche später gelb wurden. Es hinterblieb endlich eine gelbe, durchscheinende, amorphe Masse, welche zwar in Wasser ziemlich leicht löslich war; in der Auflösung konnte aber durch kein Reagens das Solanin nachgewiesen werden.

2) Eine andere in der Kälte bereitete Salzlösung wurde bei gewöhnlicher Temperatur über Schwefelsäure verdunstet; allein das Resultat blieb das nämliche.

3) Ein Versuch, das Salz durch doppelte Wahlverwandtschaft mittels salpetersauren Bleioxyds und schwefelsauren Solanins darzustellen, zeigte, dass das Salz nicht absolut frei von Bleioxyd zu erhalten sei, weil das Bleioxyd aus seinen Lösungen durch schwefelsaure Salze nicht vollständig gefällt wird.

Desgleichen wurden vergebliche Versuche gemacht, ein catechusaures Salz darzustellen, indem die Catechusäure weder in der Kälte, noch in der Wärme, selbst nach längerer Zeit nicht, auf das Solanin einwirkt. *(Arch. der Pharm. XXXIV. p.* 158—163.*)*

Ueber das Quercin, von Gerber.

Der Verf. hat schon früher bei einer Analyse der Eichenrinde kleine Krystalle im Extractivstoffe bemerkt. Nach einer Untersuchung mit grösseren Mengen ergab sich, dass sie einem besondern, vom Salicin bestimmt verschiedenen Stoffe angehören, den man auf folgende Weisen aus der Eichenrinde darstellen kann.

Digitized by Google

1) Die Eichenrinde wird mit Wasser, dem vorher $^1/_{100}$ Schwefelsäure zugesetzt worden, ausgekocht, hierauf Kalkmilch so lange hinzugesetzt, bis die Schwefelsäure entfernt ist, und nun so lange eine Auflösung von kohlensaurem Kali hinzugefügt, als noch ein weisser Niederschlag entsteht, der aus kohlensaurer Kalk- und Talkerde zusammengesetzt ist. Nach dem Filtriren und Abrauchen der Flüssigkeit bis zur dünnen Extractconsistenz wird Alkohol von 80% hinzugesetzt. Nachdem der Weingeist wieder abgezogen, wird die zurückbleibende Flüssigkeit bis zu einem geringern Volumen verdunstet und einige Tage ruhig hingestellt. Die gelben Krystalle, welche man nun findet, müssen, um sie schön weiss zu erhalten, nochmals umkrystallisirt werden.

2) Eichenrinde wird mit Kalkmilch ausgekocht und kochend heiss filtrirt. Nach dem Erkalten wird ebenfalls kohlensaure Kalilösung zugesetzt, filtrirt und abgeraucht. Der Kalk, welcher sich abgesetzt hat, wird nun mit Alkohol von 80% digerirt und der Alkohol dann auf den extractartigen Rückstand gegossen. Nach dem Abziehen des Weingeistes wird etwas Knochenkohle hinzugesetzt, die Flüssigkeit einige Zeit damit digerirt, filtrirt, dann abgeraucht und zum Krystallisiren hingesetzt.

Eigenschaften. Kleine weisse Krystalle, geruchlos, von sehr bitterm Geschmacke. Der Geruch muss von einem nicht krystallisirbaren Extractivstoffe herrühren, denn die Mutterlauge, welche zurückbleibt, behält immer einen aromatischen Geruch. In Wasser ist das Quercin leichtlöslich. Die Auflösung verändert eben so wenig Curcumapapier, wie geröthetes Lakmuspapier. 100 Theile Wasser lösen bei 15° R. 7,3 Theile Quercin auf. Bei höherer Temperatur wird eine weit grössere Menge aufgelöst. Wässeriger Weingeist löst dasselbe nicht so gut, wie Wasser auf. Absoluter Alkohol, Aether und Terpentinöl haben gar keine Wirkung darauf.

Concentrirte Schwefelsäure in einem Uhrglase auf Quercin getröpfelt, verändert dieses anfangs nicht, dann wird es gelblich, später orangegelb gefärbt. Eine schönrothe Farbe, wie das Salicin hervorbringt, hat G. nicht bemerken können. Werden mehrere Theile Schwefelsäure auf einen Theil Quercin genommen und dieses lange in Berührung gelassen, oder die Schwefelsäure mit dem Quercin erhitzt, so verändert sich die orangegelbe Farbe in eine bräunliche. Wird die Auflösung nun verdünnt, so scheidet sich ein bräunlich-gelbes Pulver ab, welches in heissem Wasser wenig, in Alkohol etwas löslicher ist und von Aether und Terpentinöl gar nicht gelöst wird. Wenn die Auflösung des Quercins in Schwefelsäure mit Wasser verdünnt wird, so verschwindet die Farbe und die Flüssigkeit erscheint wasserhell. Beim Sättigen der Schwefelsäure mit Baryt wird das Quercin nicht ausgeschieden, sondern bleibt aufgelöst, und man erhält es beim Verdunsten wieder. Es scheint aber nun etwas verändert zu sein, denn es löst sich nun schwerer in Wasser und leichter in wässerigem Weingeist auf.

Concentrirte Salpetersäure löst das Quercin ohne Färbung

auf. Beim Erhitzen zeigt sich jedoch eine rothgelbe Farbe. Bei anhaltender Einwirkung fallen gelbe Flocken nieder. Bleibt die Salpetersäure längere Zeit über den Krystallen stehen, so werden diese ebenfalls gelb gefärbt und scheinen saure Eigenschaften angenommen zu haben; denn wird in die Auflösung derselben etwas verdünnte Kalilösung getröpfelt, so reagirt sie weder sauer noch alkalisch.

Concentrirte Chlorwasserstoffsäure und concentrirte Phosphorsäure lösen das Quercin ohne Färbung auf. Beim gelinden Verdunsten blieb das Quercin krystallinisch zurück. Nochmals umkrystallisirt und aufgelöst, konnte mit Reagentien keine der beiden Säuren bemerkt werden. Eben so wie diese beiden Säuren verhielt sich concentrirte Essigsäure. Schwache vegetabilische Säuren tragen zu der Auflöslichkeit des Quercins nichts bei. Die Menge des aufgelösten Quercins verhält sich zu der mit destillirtem Wasser gemachten Auflösung gleich.

Das unreine Quercin verbindet sich mit Säuren zu dem, schon in des Verf. Analyse der Eichenrinde beschriebenen pomeranzenfarbenen Körper, was von dem nicht krystallisirbaren Extractivstoffe herrührt.

Verdünnte Kalilauge, so wie Kalkwasser lösen das Quercin zwar auf, werden aber nicht davon gesättigt. Wird eine Auflösung des Quercins mit Aetzlauge und Kalkwasser versetzt, so scheidet sich noch Quercin ab. Die Auflösung des reinen Quercins wird nicht verändert durch kohlensaures Kali, neutrales essigsaures Bleioxyd, salpetersaures Silberoxyd, salpetersaures Quecksilberoxydul, Aetzsublimat, Galläpfeltinctur und Leimlösung. Basisch-essigsaures Bleioxyd dagegen im Ueberschusse hinzugesetzt, schlägt etwas aus der Auflösung nieder; denn nach der Entfernung des Bleioxyds aus der Flüssigkeit, Filtriren und Abdampfen erhält man nicht so viel Quercin wieder, wie man zur Auflösung angewandt hat.

Die Mutterlauge, welche bei der Krystallisation des Quercins zurückgeblieben ist, wird von salpetersaurem Silberoxyd, salpetersaurem Quecksilberoxydul, neutralem und basisch-essigsaurem Bleioxyd gefällt. *(Arch. der Pharm. XXXIV. p.* 167—170.*)*

Untersuchung des Masopins, von Genth.

Der Gegenstand der Untersuchung war der eingetrocknete Saft eines in Mexico von den Eingebornen „*Dschilte*“ genannten Baums, der durch Ortigosa nach Europa gebracht wurde und in Mexico als Kaumittel dienen soll. Das untersuchte Stück bildete einen 9″ langen und 4″ dicken, derben, blasigen und rissigen, matten Cylinder von geringem spec. Gew. Beim Schneiden wurden die Schnittflächen glänzend, zwischen den Fingern erweichte die Masse, beim Kauen schmeckte sie fast gar nicht, roch aber deutlich nach altem Käse.

Digitized by Google

Durch Auskochen mit Wasser wurde der Käsegeruch fast ganz entfernt, die rückständige Masse war zäh und fadenziehend, das W. färbte sich etwas und reagirte schwach sauer. Absoluter Alkohol löste den Rückstand bis auf eine Quantität von Caoutchouc auf. Beim Erkalten der alkoholischen Lösung schieden sich weisse, krystallinische, auch durch Wasser fällbare Flocken ab.

Dieser weisse, als ein krystallinisches Harz sich verhaltende Körper wird vom Verf. Masopin genannt. Er ist ein leichtes, schneeweisses, geschmack- und geruchloses, zwischen den Fingern klebrig werdendes, in W. unlösliches, in Aether leicht lösliches Pulver. Aus Aether krystallisirt er in weissen seidenglänzenden Nadeln oder büschelförmig gruppirten Säulchen, welche bei 155° C. unter angenehmem Geruche zu einer amorphen, nach dem Erkalten glasähnlichen, weingelben, stark lichtbrechenden Masse von muschligem Bruch und schneeweissem Strichpulver schmelzen, deren Schmelzpunkt nun nur noch 69—70° C. ist. Der aus Aether krystallisirte und geschmolzene Körper besteht aus:

C	83,53	83,39	22	83,69
H	11,45	11,52	36	11,28
O	5,02	5,09	1	5,02

Durch trockne Destillation giebt das Masopin eine braune, dickflüssige, ölige, saure Masse. Durch Kochen mit ammoniakalischem Wasser wurde derselben die Säure entzogen. Das Oel, über Kalkhydrat rectificirt, war weingelb, dünnflüssig, von ingberartigem Geruche und enthielt 88,02 C und 11,49 H.

Die Säure wurde aus der ammoniakalischen Lösung durch Salzsäure in perlmutterglänzenden Blättchen abgeschieden; man band diese an Kalk und erhielt durch Zersetzung des Kalksalzes mit Salzsäure blendendweisse, feine Nadeln. Mit salpetersaurem Silberoxyd-Ammoniak giebt die Säure ein weisses, durch das Licht langsam, beim Kochen schnell schwarz werdendes, in W. unlösliches, beim Verbrennen deutlich nach Zimmt riechendes Silbersalz, welches 45,49 p. c. Silberoxyd enthält, also wohl zimmtsaures Silberoxyd sein könnte.

Salpetersäure wirkt ziemlich heftig auf das Masopin, sie löst es nach langem Kochen zu einer klaren Flüssigkeit, die beim Abdampfen eine zähe, in Wasser mit gelber, in Ammoniak und Kali mit dunkelbrauner Farbe lösliche Masse hinterlässt. Die ammoniakalische Lösung fällt fast alle Metallsalze schmutzig weiss. Das Silbersalz enthielt 45,46—45,57 p. c. Silberoxyd, eine Elementaranalyse gab 30,35 O und 3,37 H; eine Stickstoffbestimmung war aus Mangel an Material nicht möglich. *(Ann. der Chem. u. Ph. XLVI. p. 124—128.)*

Ueber eine der Senega beigemischte fremde Wurzel, von Demong.

In einer Quantität Senegawurzel entdeckte der Verf. fremde, der Senega wenig ähnliche Wurzeln von einem eigenthümlichen, penetrant

Digitized by Google

bitteren, aloëartigen Geschmack. Sie ertheilen dem Senegadecoct einen ausserordentlich bitteren Geschmack. Die aus zwei Unzen dieser Senegawurzeln herausgesuchten fremden Wurzeln hatten ein Gewicht von anderthalb Quentchen, und waren von folgender Beschaffenheit.

Aeussere Gestalt. Hin- und hergewunden, jedoch nicht so auffallend wie die Senega, auch fehlen ersterer die feinen Wurzelfasern, letztere ist mehr knotig, besitzt tiefere Furchen und ist nicht gleichmässig rund, vielmehr erscheint sie etwas zusammengedrückt, wogegen die fremde Wurzel fast ganz rund, nur hin und wieder knotig und mit ganz unbedeutenden, feineren Längestreifen versehen ist.

Farbe rein graubraun; die Senega besitzt eine ins Gelbe, ganz unbedeutend ins Grüne sich ziehende, hellgraubraune Farbe. Auf dem Bruche erscheint die fremde Wurzel im Inneren von schmutzig gelblich-weisser Farbe, und enthält unter einer sehr dünnen Epidermis gewissermaassen eine markige Substanz von poröser Beschaffenheit, welche, unter der Loupe betrachtet, vom Mittelpunkte nach Aussen zu ein strahliges Gefüge besitzt. Die Senegawurzel zeigt auf dem Bruche einen reinweissen Kern, der von der äusseren Rinde, welche dicker als die der fremden Wurzel ist, ringsum von der Epidermis getrennt, einen Zwischenraum erkennen lässt.

Das Decoct der Senega ist sehr wenig schwach graugelb gefärbt, und das Decoct der fremden Wurzel von tief gelbbrauner Farbe. Es bewirkt im Decoct der Senega *Plumb. acetic.* eine gelblichgrüne Trübung und einen graugelben Niederschlag und im Decocte der fremden Wurzel einen gelbbraunen Niederschlag. Eisenchlorid gab im Decocte der Senega eine schwärzlichgrüne Färbung und einen geringen schwärzlichgrünen Niederschlag, und im Decocte der fremden Wurzel eine braune, ins Schwarze übergehende Trübung und einen beträchtlichen braunschwarzen Niederschlag. Galläpfeltinctur brachte im Decocte der Senega eine gelblichgrüne Trübung und einen beträchtlichen grauen Niederschlag hervor, und im Decocte der fremden Wurzel eine gelbbraune Trübung und einen unbedeutenden gelblichen Niederschlag.

Diese der Senega beigemengte fremde Wurzel wird wahrscheinlich am Einsammlungsorte darunter gerathen sein, und es ist möglich, dass sie ebenfalls von einer Polygala-Art abstammt. Wegen ihres äusserst bitteren Geschmacks ist übrigens sehr wohl anzunehmen, dass sie auch heftig, wenigstens ganz anders wie Senega, wirkend sich verhalten muss. (*Arch. der Pharm. XXXIV. p.* 176—177.)

Ueber das gesunde und kranke Blut mehrerer Haussäugethiere, von Andral, Gavarret und Delafond.

Die Verf. haben nach derselben, von Einwendungen keineswegs freien Methode, die sie bei ihren früheren Untersuchungen über kran-

Digitized by Google

kes Menschenblut anwendeten, auch das Blut mehrerer Hausthiere untersucht. Ueber gesunde Thiere kamen sie zu folgenden Resultaten:

Aus den Untersuchungen mit dem Blute von 17 Pferden ergab sich:

Mittel	4,0	Fib.	102,9	Blutkörp.	82,6	Serumrückst.	810,5	Wass.
Maximum	5,0	„	112,1	„	91,0	„	833,3	„
Minimum	3,0	„	81,5	„	74,6	„	795,7	„

Aus den Untersuchungen mit dem Blute von 14 Stück Rindvieh ergab sich:

Mittel	3,7	Fib.	99,7	Blutkörp.	86,3	Serumrückst.	810,3	Wass.
Maximum	4,4	„	117,1	„	63,6	„	824,9	„
Minimum	3,0	„	85,1	„	82,9	„	799,0	„

Die Mittel aus dem Blute von 6 Zuchtochsen (1.) und von 6 Milchkühen (2.) differiren nicht wesentlich von einander, wie nachfolgende Zahlenwerthe zeigen:

1.	3,6	Fib.	97,4	Blutkörp.	85,8	Serumrückst.	813,2	Wass.
2.	3,8	„	101,9	„	86,8	„	807,5	„

Aus den Untersuchungen mit dem Blute von 6 Schweinen englischer Rase ergab sich:

Mittel	4,6	Fib.	105,7	Blutkörp.	80,1	Serumrückst.	809,6	Wass.
Maximum	5,0	„	120,6	„	88,7	„	816,9	„
Minimum	4,1	„	92,1	„	73,6	„	793,9	„

Das Blut von 2 Ziegen ergab:

Mittel	3,2	Fib.	101,4	Blutkörp.	91,4	„	804,0	„
Maximum	3,5	„	105,7	„	92,0	„	809,2	„
Minimum	2,6	„	97,2	„	90,8	„	798,8	„

Verschiedene Racen von Schaafen gaben wenig abweichende Resultate in der Mischung ihres Blutes. Von 19 Schaafen von der Race Rambouillet ergab sich ein

Mittel	3,1	Fib.	98,1	Blutkörp.	83,5	Serumrückst.	815,3	Wass.
Maximum	3,8	„	109,6	„	96,6	„	830,3	„
Minimum	2,6	„	82,5	„	74,7	„	808,7	„

Von 11 Schaafen, gekreuzt, der Race Naz-Rambouillet wurden erhalten.

Mittel	2,8	Fib.	106,1	Blutkörp.	80,3	Serumrückst.	810,8	Wass.
Maximum	3,4	„	123,4	„	87,7	„	827,2	„
Minimum	2,3	„	94,6	„	74,7	„	789,8	„

Aus sämmtlichen 30 ergab sich ein

Mittel von	3,0	Fib.	101,1	Blutkörp.	82,4	„	813,5	„

Das Blut der Widder, (1.) scheint von dem der Schaafe (2.) fast gar nicht abzuweichen, wie nachstehende 2 Mittel zeigen:

1.	3,1	Fib.	99,9	Blutkörp.	82,9	Serumrückst.	814,1	Wass.
2.	3,0	„	101,4	„	82,3	„	813,3	„

Abweichender hiervon zeigt sich das Blut der Schaafe englischer Race, man erhält von 13 Thieren:

Mittel	2,6	Fib.	95,0	Blutkörp.	92,4	Serumrückst.	810,0	Wass.
Maximum	3,3	„	110,4	„	97,0	„	822,1	„
Minimum	2,0	„	83,8	„	82,6	„	795,3	„

Digitized by Google

Auch finden sich hier in der Mischung des Blutes der Widder (1.) und der Schaafe (2.) grössere Unterschiede, wie bei den Merinoschaafen, und zwar:

1.	3,0	Fib.	92,6	Blutkörp.	94,0	Serumrückst.	810,4	Wass.
2.	2,6	„	95,7	„	91,9	„	809,8	„

Aus dem Blute von 16 Hunden erhält man:

Mittel	2,1	Fib.	148,3	Blutkörp.	75,5	Serumrückst.	774,1	Wass.
Maximum	3,5	„	176,6	„	88,7	„	795,5	„
Minimum	1,6	„	127,3	„	60,9	„	744,6	„

Das Blut kurz vor dem Werfen der trächtigen Thiere unterscheidet sich von dem Blute nach dem Werfen:

				Fib.	Blutkörp.	Serumr.	W.
4jährig.	Schaaf	36 St.	v. d. Werfen	2,3	95,0	81,7	821,0
„	„	66 „	n. d. „	3,0	106,2	78,2	812,6
9jährig.	„	24 „	v. d. „	2,9	92,9	84,5	819,7
„	„	72 „	n. d. „	3,5	102,6	86,3	807,6
8jährig.	Kuh	5 T.	v. d. „	3,7	90,9	75,2	830,2
„	„	48 St.	n. d. „	5,1	98,8	73,7	822,4

Das Blut der Lämmer weicht bedeutend ab von dem Blute der Mutterschaafe, wie folgende Verhältnisse zeigen:

		Fib.	Blutkörp.	Serumr.	W.
Männliches Lamm von	3 St.	1,9	108,6	63,3	826,2
„ „ „	24 „	1,9	117,0	74,2	806,9
„ „ „	48 „	2,5	103,3	80,7	813,5
„ „ „	96 „	3,0	109,1	68,6	819,3

Das Fibrin aus dem Blute dieser verschiedenen Thiere differirt im Mittel zwischen 2,1 und 4,6 p. Mille, so dass also die normale Menge des Fibrins im Menschenblute grösser ist, als die einiger Thierracen, und geringer als wie bei andern Thieren gefunden wird. Bei den Schweinen wurde die grösste Menge Fibrin beobachtet, nämlich ein Maximum von 5,0 und ein Minimum von 4,1. Diese Thiere von der englischen Race waren zwischen 2 und 6 Monate und hatten seit einer gewissen Zeit nur Pferdefleisch gefressen. Ein Mutterschwein von 2 Jahren, sehr fett, ebenfalls von englischer Race, jedoch allein mit Vegetabilien ernährt, gab dagegen nur 4,0 Fibrin. Nach den Schweinen enthält das Blut der Pferde das meiste Fibrin, das Mittel beträgt bei diesen Thieren 4,0, es wird ein Maximum von 5,0 und ein Minimum von 3,0 beobachtet; nach den Pferden folgt das Rindvieh, in deren Blute sich 3,7, ein Maximum von 4,4 und ein Minimum von 3,0 an Fibrin vorfand; in dem Blute des Stieres zeigte sich keine grössere Menge Fibrin, als in dem Blute der Kühe und Ochsen; das Blut der Merinoschaafe enthält im Mittel eben so viel Fibrin, als das des Menschen, nämlich 3,0; in dem Blute der Schaafe von englischer Race war eine geringere Menge Fibrin enthalten. Die geringste Menge Fibrin wird bei den Hunden beobachtet. Das Mit-

Digitized by Google

tel stieg nicht über 2,1, das Maximum erreicht nicht 3,5, das Minimum wird mit 1,6 angegeben; die geringste Menge Fibrin fand man da, wo eine ausschliesslich animalische Fütterung beobachtet wurde. Es scheint nach den Beobachtungen, dass jede Thiergattung eine bestimmte Quantität Fibrin in seinem Blute enthalte. In Bezug zu den Blutkörperchen zeigt sich auch hier ein Gegensatz zum Fibrin; das Blut der Thiere, welches die grösste Menge Fibrin enthält, enthält die geringste Menge Blutkörperchen und so umgekehrt; man fand bei den Schweinen im Mittel 105,7 Blutkörperchen, bei den Zugpferden ein Mittel von 104,5; bei den Postpferden ein Mittel von 101,1; bei den Merinoschaafen ein eben so grosses Mittel; bei den Schaafen englischer Race ein Mittel von 95,0; bei den Kühen ein Mittel von 101,9; bei den Ochsen von 97,4. Es ergiebt sich aus den speciellen Untersuchungen, dass die Menge des Fibrins nicht im unmittelbaren Zusammenhange mit der geringeren oder grösseren Stärke der Thiere steht. Von Einfluss auf die Menge des Fibrins scheint indessen das Kreuzen gewisser Schaafracen zu sein; bei den Lämmern zeigt sich aber ein mehr unabhängiges Verhältniss zwischen Fibrin und Blutkörperchen; von den ersten Stunden bis zu 24 Stunden nach der Geburt bleibt das Verhältniss des Fibrins zu den Blutkörperchen ein ziemlich gleiches; hierauf vermehrte sich das Fibrin, ohne dass sich die Blutkörperchen in gleichem Grade vermindern. Das Blut von trächtigen Thieren ist kurz vor dem Werfen und kurz nach dem Werfen, zur Zeit des Milchfiebers, verschieden zusammengesetzt, so zwar, dass in der erstgenannten Periode das Fibrin ein Minimum, in der zweitgenannten ein Maximum ausmacht. Die Menge des festen Serumrückstandes schwankt zwischen 75,5 und 92,4; im Blute der Hunde findet sich die erstere Zahl; das Blut der Schweine, Ochsen, Merinoschaafe enthält zwischen 80,0 und 86,0; das Blut der englischen Schaafe 92,0.

Das Blut erkrankter Thiere wurde vorzugsweise von Schaafen untersucht, und zwar waren es meistentheils die mit der sogenannten Cachexie aqueuse behafteten Thiere. Von den mitgetheilten Analysen wird es genügen nur einige anzuführen; nachfolgende Untersuchungen wurden mit solchen Schaafen, bei welchen die Hydrämie ohne andere Complication bestand, vorgenommen.

				Fib.	Blutkörp.	Serumr.	W.
Hammel von 5 Jahren	1.	Venäsect.		3,1	44,8	52,7	899,4
„ „ „ „	2.	„		3,0	42,2	50,9	903,9
„ „ 6 „	1.	„		3,5	46,7	69,5	880,3
„ „ „ „	2.	„		3,5	46,6	70,7	879,2
„ „ „ „	1.	„		2,8	49,1	59,1	889,0
„ „ „ „	2.	„		2,6	42,4	55,9	899,1
„ „ „ „	3.	„		2,9	40,1	58,1	898,1
„ „ 6 „	4.	„		2,8	67,7	66,6	862,9
„ „ 5 „	1.	„		2,4	39,4	63,4	894,8
„ „ „ „	2.	„		2,3	33,3	55,8	908,6
„ „ „ „	3.	„		3,0	29,3	52,1	915,6
„ „ „ „	4.	„		3,0	14,2	51,9	930,9

Digitized by Google

Der Hammel, mit dessen Blute die letzten Untersuchungen angestellt worden sind, verendete kurz nach der 4. Untersuchung aus Schwäche. Anders verhält sich das Blut der an Hydrämie leidenden Hammel, mit welcher Krankheit zugleich ein entzündliches Leiden verbunden ist, wie nachfolgende Untersuchungen zeigen:

				Fib.	Blutkörp.	Serumr.	W.
5jährig.	Hammel	1.	Venäsect.	9,6	32,9	79,1	878,4
„	„	2.	„	6,4	30,0	78,6	885,0
4jährig.	„	1.	„	12,6	39,5	94,1	853,8
„	„	2.	„	10,4	34,2	89,1	866,3
„	„	3.	„	8,7	25,3	92,3	873,7
„	„	1.	„	5,7	60,1	99,1	835,1
„	„	2.	„	4,3	54,6	95,9	845,2

Bei dem ersten Thiere hatte sich zur Hydrämie Pneumonie und Lungenabscess gesellt; bei dem zweiten akute Hepatitis und Peritonitis, bei dem dritten akute Bronchitis. Noch sind folgende Untersuchungen bei Schaafen mit verschiedenen Krankheiten angestellt worden:

	Fib.	Blutkörp.	Serumr.	W.
6jähr. Hammel m. akuter Bronchitis	5,2	61,0	109,4	824,4
2jähr. Widder m. erweichten Tuberkeln	4,4	88,8	101,8	805,0
6jähr. H. m. tuberkulös. Lungenabscess	6,2	64,5	106,7	822,6
1jähr. Widder mit akuter Enteritis	6,0	100,7	96,6	796,7
4jähr. Schaaf mit akuter Metritis	6,3	100,4	85,4	807,9
4jähr. H. m. chron. Peritonitis 1. Venäs.	3,3	63,2	57,6	875,9
4jähr. H. m. chron. Peritonitis 2. Venäs.	3,2	58,8	52,2	885,8
4jähr. H. m. chron. Peritonitis 3. Venäs.	3,1	52,8	52,6	891,5

(Ann. de Ch. et de Phys. Trois. Sér. T. V. Juill. 1842, *abgekürzt durch* Simon's *Beiträge z. phys. Chem. I. pag.* 175—182.)

Kleinere Mittheilungen.

Cyaneisenkupferkalium. Der Niederschlag, welchen man aus reinem schwefels. Kupferoxyd durch Fällung mit Kaliumeisencyanür erhält, enthält im lufttrocknen Zustande nach Winckler noch 8,405 p. c. Kalium, daraus schliesst der Verf., dass bei gegenseitiger Zersetzung von 4 At. Kaliumeisencyanür und 3 At. schwefels. Kupferoxyd nur 3 At. Kalium als schwefelsaures Kali abgeschieden und durch Kupfer ersetzt werden, während 1 Atom Kalium bei dem Niederschlage bleibt, der dann $= Ka\,Fe_2\,Cu_3\,Cy_{12} + 10\,aq$ ist. Es dürfte wohl wahrscheinlicher sein, dass das Kaliumsalz nur mechanisch zurückgehalten ist; die Rechnung giebt auch 8,973 p. c. Kalium, statt 8,4. (*Jahrb. f. prakt. Pharm. V. p.* 340.)

Versuche über die Säuren des Magensaftes, von Enderlin. Der Mageninhalt eines vor 24 Stunden Enthaupteten, welcher stark sauer

Digitized by Google

reagirte und schmeckte, und das Ansehen eines röthlichen Breies hatte, wurde mit heissem W. extrahirt und das Filtrat vorsichtig bis zur Syrupsdicke abdestillirt. Das Destillat war sauer, wurde von salpetersaurem Silber unmittelbar nur getrübt, aber nach der Sättigung mit Kali, Concentration durch Abdampfen und Ansäuern mit Salpeters. durch dasselbe Reagens stark gefällt. Der Niederschlag war Chlorsilber. Ausserdem enthielt das Destillat Buttersäure, aber keine Spur von Essigsäure. Der Destillationsrückstand wurde mit kohlens. Natron neutralisirt, zur Trockne abgedampft und mit Alkohol extrahirt. Die Lösung wurde durch Schwefelsäure gefällt, filtrirt, das Filtrat verdünnt und mit kohlens. Baryt bis zur Sättigung digerirt. Der entstandene Niederschlag wurde abfiltrirt und das Filtrat durch schwefels. Zinkoxyd vollständig gefällt. Nach abermaliger Filtration und Verdunstung erhielt man einen Rückstand, der Chlorzink, aber kein milchsaures Zinkoxyd enthielt. Auch der Duodenuminhalt enthielt weder milchsaure, noch essigsaure Salze. (*Ann. der Chem. u. Pharm. XLVI. p.* 123—125.)

Basisches Chlorzink. Der sich aus conc. wässrigen Auflösungen von Chlorzink häufig absetzende weisse Niederschlag ist von Graeger analysirt worden. Er fand darin 30,51 Chlorzink und 69,49 Zinkoxyd (eine Wasserbestimmung wurde nicht gemacht). Diess führte auf $Zn\,Cl_2 + 4\,ZnO$. Schmeller hat denselben Körper früher einmal $= Zn\,Cl_2 + 3\,ZnO + 2aq$, ein andermal $= Zn\,Cl_2 + 9\,ZnO + 3aq$. gefunden. Der Verf. zweifelt daher, ob er eine chemische Verbindung sei. (*Arch. der Pharm. XXXIV. p.* 152.)

Kalkreiche englische Magnesia. In einer von London bezogenen etwas schweren Magnesia fand Dumong circa 8 p. c. Kalk, der jedoch weniger absichtlich zugesetzt sein, als von einem Chlorcalciumgehalte der Mutterlauge herrühren mag, von welcher das Präparat herzuleiten ist. Brandes fand früher in einer käuflichen Magnesia 12,117 p. c. kohlensauren Kalk. (*Arch. der Pharm. XXXIV. p.* 153—155.)

Terra Siena und *Umbra*. Diese in nussgrossen, rundlichen, braunen, seltner gelben (und dann leichtern) Stücken von muschligem Bruche u. einem spec. Gew. = 2,1 vorkommende Mineralfarbe entwickelt beim Glühen nach Maus Arsenikgeruch. Eine Analyse ergab folgende Resultate:

	Braune Sorte.	Gelbe Sorte.
Eisenoxyd	66,0	28,8
Manganoxyd	3,4	1,1
Arseniksäure	8,7	0,5
Kieselerde	8,0	63,0
Wasser	13,3	5,6
	99,4	98,0

Die *Umbra* dagegen enthält nur eine Spur Arsenik, mechanisch beigemengten Sand, etwas kohlens. und schwefels Kalk; die Analyse gab 46,2 Eisenoxyd, 9,8 Manganoxyd, 33,1 Kieselerde, 10,5 Wasser. (*Arch. der Pharm. XXXIV. p.* 155—158.)

Digitized by Google

Anzeiger.

Die Gebühren für die Zeile oder deren Raum sind 2 Ngr. — Alle angezeigten Bücher sind durch **Leopold Voss** in **Leipzig** zu beziehen.

Verzeichniss
der neuesten chemischen und pharmaceutischen
Geräthschaften
mit Abbildungen,

welche in der Arznei-Waaren-Handlung

von

Wenzel Batka in Prag

zu haben sind.

gr. 8. geh. 6 gGr. (7½ Ngl.)

Es ist dieser Nummer des pharmaceutischen Centralblattes ein (unvollkommener) Probedruck beigelegt worden, und ergeht an das betreffende Publicum höfliche Einladung, dem Unterzeichneten den Bedarf durch die zunächst gelegene Buchhandlung wissen zu lassen.

Joh. Ambr. Barth in Leipzig.

Bei **Ludwig Schumann** in **Leipzig** ist erschienen.

JAHRBUCH DER PHARMAKODYNAMIK

für

1843

von ***Dr. Joseph Buchner.***

geheftet Preis ⅝ Rthl.

Annonce.

Für eine Apotheke einer Stadt Schlesiens wird ein guter Gehülfe gesucht, derselbe erhält **110** Rt. jährlich Salair incl. Weihnachtsgeschenk und **10** Rt. Reisegeld, ausserdem hat er eine freundschaftliche Behandlung zu gewärtigen.

Hierauf Reflectirende belieben sich in portofreien Briefen an

Eduard Gressler in Erfurt

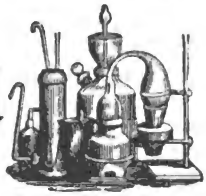
zu wenden.

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Hirschfeld.**

Hierbei ein Probeblatt des Verzeichnisses von WENZEL BATKA *in* PRAG.

Digitized by Google

Pharmaceutisches Central Blatt.



19. Juli 1843. № 33.

Redaction: Dr. A. Weinlig.

INHALT. Untersuchungen über die Knochen der Menschen u. Thiere, von v. Bibra. — Ueber die Bildung der Buttersäure bei der Gährung und ihre Verbindungen mit den Aetherarten, von Pelouze und Gélis. — Ueber das Legumin, von Rochleder. — Ueber milchsaure Salze im Blute, v. Enderlin. — Millon und Reiset, neue Beobachtungen über Contactwirkungen.

KL. MITTH. Analyse des Gallenblasenschleims, von Kemp. — Sauerstoffgasentwicklung aus dem Absatze eines Soolwassers. — Concretionen im Pfortadersysteme. — Das Ansaugen der Blutegel.

Untersuchungen über die Knochen der Menschen und Thiere, von v. Bibra.

Einleitend bemerkt der Verf. zu diesen Versuchen, dass er sich an den verschiedensten Thierknochen überzeugt habe, dass sehr verdünnte Essigsäure keine Spur von Magnesia aus den Knochen auszieht — wie schon Lehmann bemerkte, dass also am richtigsten die Magnesia als phosphorsaure und nicht als kohlensaure in Rechnung gebracht wird. — Kieselerde ist fast stets aber nur in äusserst kleinen Mengen vorhanden. Die gebrannten Knochen enthalten stets Chlornatrium, kohlensaures und schwefelsaures Natron, aber nie eine Kaliverbindung; längere Behandlung der Knochen vor dem Einäschern mit Alkohol vermindert die Salzmenge. Fluor ist stets in den Knochen vom Verf. gefunden worden, und auch der Verf. fand die Menge desselben in fossilen Knochen bedeutender, als in frischen. Arsen in den Knochen nachzuweisen ist dem Verf. selbst bei Anwendung von 10 *U.* grossen Proben und dem sorgfältigsten Verfahren nach Marsh, Meillet und Reinsch nie gelungen. — Die für die folgenden Analysen angewendete Methode war folgende:

Die zur Analyse bestimmten Knochen wurden vom zelligen Gewebe und der Knochenhaut befreit, in kleine Stückchen gebracht, indem sie in einem Porzellanmörser zerstossen wurden. Bei stärkeren Knochen wurde mit einer Säge nachgeholfen. Die so vorbereitete Substanz wurde zwischen + 115—120° R. so lange getrocknet, bis

Digitized by Google

sie Nichts mehr an Gewicht verlor, und hierauf schnell in verschiedenen Partieen gewogen. Die zur Bestimmung der Kohlensäure bestimmte Menge wurde sogleich in einen kleinen, mit Salzsäure versehenen und gewogenen Apparat gebracht, wie man solchen zur direkten Bestimmung der Kohlensäure gewöhnlich anwendet. Nachdem die Knochenstückchen gelöst waren, wurde aus dem Gewichtsverluste die Menge der Kohlensäure gefunden.

Eine zweite Menge der Knochen wurde durch Aether erschöpft, der Auszug verdunstet, und so das Fett gewichtlich bestimmt, hierauf geglüht, mit kohlensaurem Ammoniak behandelt, nochmals schwach geglüht und gewogen, hierauf in Salpetersäure gelöst, mit Ammoniak nahe gesättigt, und durch essigsaures Blei die Phosphorsäure gefällt. Das überschüssige Blei wurde durch Schwefelwasserstoff entfernt, filtrirt, das Schwefelblei mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser gewaschen, das Filtrat erwärmt und hierauf mit kleesaurem Ammoniak die Kalkerde gefällt. Das Filtrat der Kalkerde, zur Trockne verdampft, geglüht und hierauf mit Wasser ausgezogen, gab die Talkerde. Aus der durch Glühen des kleesauren Kalkes erhaltenen Menge kohlensauren Kalkes wurde die der reinen Kalkerde berechnet, von dieser eine der gefundenen Menge Kohlensäure entsprechende Quantität hinweg genommen, und der Rest als phosphorsaurer ($8\,CaO + 3\,P_2O_5$) berechnet. Die Talkerde wurde ebenfalls als phosphorsaure in Rechnung gebracht. Zur Bestimmung des Natrons und Chlornatriums wurden wieder frische Mengen Substanz in Behandlung genommen. Der geglühte Knochen wurde mit Wasser ausgelaugt, der Auszug verdampft, schwach geglüht, und das kohlensaure Natron auf Natron berechnet. Das Chlornatrium suchte man aus einer weiteren Menge ebenfalls geglühter und mit Wasser ausgezogener Knochen zu bestimmen, indem mit salpetersaurem Silber gefällt, und aus dem erhaltenen Niederschlage von Chlorsilber die Menge des Chlornatriums berechnet wurde. Wenn aber nicht grosse Mengen von Knochen zur Analyse zu Gebote standen, haben die so erhaltenen Resultate wenig Werth, da die Menge des Chlornatriums stets nur sehr unbedeutend ist, und durchschnittlich kaum $^1/_5$ der Salze des Wasserauszuges beträgt. Der Verlust wurde als Knochenknorpel angenommen.

Mensch. (Weib von 25 Jahren.)

	Femur	Tibia	Fibula	Humerus	Ulna
Phosphors. Kalkerde m. etwas Fluorcalcium	57,42	57,18	57,39	58,03	57,52
Kohlensaure Kalkerde	8,92	8,93	8,92	9,04	8,97
Phosphorsaure Talkerde	1,70	1,70	1,63	1,59	1,72
Natron, Chlornatrium	0,60	0,61	0,60	0,59	0,67
Knorpelsubstanz	29,54	29,58	29,49	29,66	29,14
Fett	1,82	2,00	1,97	1,09	1,99
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Digitized by Google

	Femur	Tibia	Fibula	Humerus	Ulna
Organische Substanz	31,36	31,58	31,46	30,75	31,13
Anorganische Substanz	68,64	68,42	68,54	69,25	68,87
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

	Radius	Metacarp.	Clavic.	Os occip.	Costa
Phosphors. Kalkerde mit etwas Fluorcalcium	57,38	57,77	56,35	57,66	52,91
Kohlensaure Kalkerde	8,95	8,92	8,88	8,75	8,66
Phosphors. Talkerde	1,72	1,58	1,69	1,69	1,40
Natron, Chlornatrium	0,63	0,61	0,59	0,63	0,60
Knorpelsubstanz	29,43	29,23	30,66	29,87	33,06
Fett	1,89	1,89	1,83	1,40	2,37
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
Organische Substanz	31,32	31,12	32,49	31,27	35,43
Anorganische Substanz	68,68	68,88	67,51	68,73	64,57
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

	Sternum	Scapula	Vertebrae	Os ilii
Phosphors. Kalkerde mit etwas Fluorcalcium	42,63	54,76	44,28	49,72
Kohlensaure Kalkerde	7,19	8,58	8,00	8,08
Phosphorsaure Talkerde	1,11	1,53	1,44	1,57
Natron, Chlornatrium	0,50	0,51	0,53	0,60
Knorpelsubstanz	46,57	32,90	43,44	38,26
Fett	2,00	1,73	2,31	1,77
	100,00	100,00	100,00	100,00
Organische Substanz	48,57	34,62	45,75	40,03
Anorganische Substanz	51,43	65,38	54,25	59,97
	100,00	100,00	100,00	100,00

Hund. (Castrat, 16 Jahr alt.)

	Femur	Tibia	Humerus	Verteb.	Costae
Phosphors. Kalkerde mit etwas Fluorcalcium	59,24	53,45	57,33	46,86	48,68
Kohlensaure Kalkerde	9,63	8,08	8,99	6,89	7,00
Phosphorsaure Talkerde	1,11	1,10	1,12	1,05	0,97
Natron, Chlornatrium	0,62	0,57	0,61	0,50	0,60
Knorpelsubstanz	28,49	35,88	31,05	42,89	41,35
Fett	0,91	0,92	0,90	1,81	1,40
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
Organische Substanz	29,40	36,80	31,95	44,70	42,75
Anorganische Substanz	70,60	63,20	68,05	55,30	57,25
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Digitized by Google

Fuchs. (Alt.)

	Femur	Tibia	Humer.	Vert.	Os occ.
Phosphors. Kalkerde mit etwas Fluorcalcium	62,29	60,66	60,81	56,97	57,50
Kohlensaure Kalkerde	6,80	6,72	6,09	6,01	6,24
Phosphorsaure Talkerde	1,31	1,30	1,17	1,00	1,03
Natron, Chlornatrium	0,52	0,50	0,43	0,46	0,50
Knorpelsubstanz	28,27	29,89	30,72	34,17	33,74
Fett	0,81	0,93	0,78	1,39	0,99
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
Organische Substanz	29,08	30,82	31,50	35,56	34,73
Anorganische Substanz	70,92	69,18	68,50	64,44	65,27
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Wilde Katze. (Alt.)

	Femur	Tibia	Humerus	Ulna	Costae	Verteb.
Phosphors. Kalkerde mit etwas Fluorcalcium	63,00	62,45	62,45	62,36	51,17	43,75
Kohlensaure Kalkerde	7,83	7,88	7,94	7,30	5,09	5,00
Phosphors. Talkerde	1,00	1,03	1,10	0,90	0,90	0,85
Natron, Chlornatrium	0,40	0,41	0,41	0,43	0,42	0,40
Knorpelsubstanz	27,00	27,32	27,50	28,19	41,22	48,10
Fett	0,77	0,91	0,60	0,82	1,20	1,90
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
Organische Substanz	27,77	28,23	28,10	29,01	42,42	50,00
Anorganische Substanz	72,23	70,99	71,90	70,99	57,58	50,00
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Uhu.

	Femur	Tibia	Humerus	Ulna	Radius
Phosphors. Kalkerde mit etwas Fluorcalcium	59,14	57,22	60,23	57,89	57,36
Kohlensaure Kalkerde	8,11	7,99	8,90	8,11	8,00
Phosphorsaure Talkerde	1,13	1,08	1,19	1,20	1,00
Natron, Chlornatrium	0,50	0,55	0,70	0,40	0,40
Knorpel	29,99	32,07	27,99	31,33	32,17
Fett	1,13	1,09	0,99	1,07	1,07
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
Organische Substanz	31,12	33,16	28,98	32,40	33,24
Anorganische Substanz	68,88	66,84	71,02	67,60	66,76
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Digitized by Google

	Metacarp.	Stern.	Cost. *a.*	Cost. *b* *.	Fure.
Phosphors. Kalkerde mit etwas Fluorcalcium	55,75	49,29	50,37	53,28	49,75
Kohlensaure Kalkerde	8,10	7,89	7,90	8,00	7,30
Phosphorsaure Talkerde	1,00	0,93	0,98	1,20	1,01
Natron, Chlornatrium	0,52	0,50	0,50	0,51	0,49
Knorpel	33,63	40,69	38,72	35,57	40,46
Fett	1,00	1,20	1,53	1,44	0,99
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
Organische Substanz	34,63	41,89	40,25	37,01	41,45
Anorganische Substanz	65,37	58,11	59,75	62,99	58,55
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

	Scapula	Clavicula	Os Ilii	Verteb.
Phosphors. Kalkerde mit etwas Fluorcalcium	55,19	56,75	49,52	49,61
Kohlensaure Kalkerde	7,59	7,62	7,27	7,55
Phosphorsaure Talkerde	0,99	1,07	0,90	1,00
Natron, Chlornatrium	0,57	0,53	0,41	0,42
Knorpel	34,68	33,02	40,77	40,20
Fett	0,98	1,01	1,13	1,22
	100,00	100,00	100,00	100,00
Organische Substanz	35,66	34,03	41,19	41,42
Anorganische Substanz	64,34	65,97	58,10	58,58
	100,00	100,00	100,00	100,00

Die kleinen, in den Knochen vorkommenden Mengen von Eisen und Kieselerde wurden bei diesen Analysen nicht weiter berücksichtigt.

Die Unterschiede der organischen und anorganischen Substanz stimmen bei den verschiedenen Thierarten in den vorstehenden Analysen nicht vollkommen zusammen, doch ist diess im Allgemeinen in sofern der Fall, dass die cylindrischen Knochen der Extremitäten stets mehr anorganische Substanz als die Knochen des Rumpfes enthalten. Diess ist bei Säugethieren und Vögeln durchgängig der Fall, unter den cylindrischen Knochen selbst aber finden wieder Unterschiede Statt. So hatte der Humerus bei allen menschlichen Knochen stets etwas mehr anorganische Substanz als das Femur, bei den übrigen Säugethieren aber war diess fast immer der entgegengesetzte Fall. Bei den Vögeln wurde der Humerus stets wieder reicher an anorganischer Substanz gefunden, jedoch machten hier die Knochen einiger Taubenarten eine Ausnahme. Es finden überhaupt bei den Vögeln bisweilen in Bezug auf die Menge der organischen und anorganischen Substanz merk-

* *Costae a.* ist der Theil der Rippen, der ans Sternum grenzt, während unter *b.* der den Wirbeln angehörige gemeint ist.

Digitized by Google

würdige Verhältnisse Statt, und nach den meisten Erfahrungen nimmt die Knochenerde im hohen Alter auf eine bedeutendere Weise zu, als bei den Säugethieren, indessen, wie es scheint, auch nicht bei allen Gattungen in demselben Grade.

Was den Gehalt an kohlensaurem Kalke in den Knochen überhaupt betrifft, so wechselt derselbe sowohl bei den verschiedenen Gattungen aller Thiere, als auch bei den verschiedenen Individuen selbst. Bei einem und demselben Individuum ist derselbe aber stets in ziemlich gleichem Verhältnisse vertheilt, so dass z. B. bei einem grösseren Gehalte des Femur an phosphorsaurem Kalke gegen das Sternum, ersteres auch mehr kohlensauren Kalk hat.

Nicht durchgängig, aber in der Mehrzahl, wurde bei jungen Individuen weniger kohlensaurer Kalk, als bei älteren gefunden, und diess bei Säugethieren sowohl, als bei Vögeln.

Schliesslich fügt der Verf. noch den Gehalt einiger Thierknochen an organischer und anorganischer Substanz bei, wo bei Angabe der organischen Substanz das Fett mitgerechnet ist, obgleich es jedesmal durch Aether ausgezogen, und für sich bestimmt wurde.

	Org. S.	Anorg. S.
Felis catus, drei Jahr alt	31,84	68,16
Felis catus, 7 Jahr alt	28,38	71,62
Canis vulpes, ein Jahr alt	37,50	62,50
Mustela foina	29,48	70,52
Sciurus vulgaris	30,26	69,74
Cervus capreolus, zwei bis drei Jahr alt	28,46	71,54
Bos taurus, vier Jahr alt, Zuchtstier	31,00	69,00
Ovis aries	30,38	69,62
Equus caballus	36,19	63,81
Strix noctua	30,47	69,53
Strix Aluco	38,32	61,68
Falco tinnunculus	36,39	63,61
Anas Boschas domestica	31,78	68,22
Anas anser, 8 Wochen alt	33,56	66,44
Anas anser, 15 Jahr alt	29,39	70,61
Tringa vanellus, halbjährig	36,70	63,30
Tringa vanellus, sehr alt	21,01	78,99
Ardea major	33,18	66,82
Ardea stellaris	32,12	67,88
Scolopax rusticula	27,06	72,94
Gallus gallinaceus, 4 Jahr alt	25,35	74,65
Gallus gallinaceus, 6 Wochen alt	35,08	64,92
Phasianus gallus	23,04	76,96
Columba turtur	13,01	86,99
Columba palumbus	25,11	74,89
Columba domest., wenigstens 4jährig	21,78	78,22
Columba domest., kaum flügge	41,24	58,76
Corvus pica	29,49	70,51

Digitized by Google

Corvus cornix	30,86	69,14
Psittacus pullarius	46,74	53,26
Psittacus cristatus	39,68	60,32
Picus medius	41,28	58,72

(Fr. Simon's Beitr. z. phys. Chem. I. p. 245—266.)

Ueber die Bildung der Buttersäure bei der Gährung und ihre Verbindungen mit den Aetherarten, von Pelouze und Gelis.

Berzelius hat gefunden (Jahresber. XXII. pag. 233 ff.), dass Noellner's Pseudo-Essigsäure ein Gemenge von Essigsäure und Buttersäure ist. Das basische Bleisalz der Pseudoessigsäure, welches Berzelius von Noellner selbst erhielt, roch deutlich nach Buttersäure; als man es mit Schwefelsäure zersetzte, filtrirte und die saure Flüssigkeit mit Aether schüttelte, zog dieser in der That Buttersäure aus. Wenn man den Aether mit W. und Barythydrat destillirte, erhielt man buttersaures Baryt, der mit seinen bekannten Eigenschaften krystallisirte. Auch aus der durch Aether erschöpften wässrigen Flüssigkeit erhielt man durch Sättigung mit kohlensaurem Baryt erst noch mehr Nadeln von buttersaurem Baryt, zu Ende des Abdampfens aber blumenkohlartige Warzen, wie sie Noellner dem pseudoessigsauren Baryt zuschreibt. Wurden diese mit wasserfreiem Alkohol gekocht, so löste sich butters. Baryt auf und essigs. Baryt blieb zurück. Aus diesen Versuchen sowohl, als aus dem durch Noellner = 961 gefundenen Atomgewichte der Pseudoessigsäure ergiebt sich, dass dieselbe blos ein Gemenge von viel Buttersäure mit wenig Essigsäure ist. — Die Buttersäure tritt hier also als Gährungsproduct auf und diese Bildung haben die Verf. Versuchen unterworfen.

Wenn man nach Pelouze und Gélis eine Zuckerlösung von 10° B. mit etwas Käse und einer zu Sättigung der sich bildenden Buttersäure hinreichenden Menge von Kreide versetzt und bei + 30° hinstellt, so tritt eine ziemlich unregelmässige Reaction ein, welche von einer Entwicklung von Kohlensäure und Wasserstoffgas begleitet ist. Die Gasentwicklung mehrt sich und erreicht einen Punkt, wo das freie Wasserstoffgas zur Kohlensäure dem Volumen nach sich wie 1 : 3 verhält. Diess ist der Zeitpunkt der kräftigsten Buttersäurebildung. Nach mehreren Wochen endlich hört die Wasserstoffentwicklung auf und dann enthält die Flüssigkeit so zu sagen nichts als butters. Kalk. Die gebildete Buttersäure beträgt etwas mehr als $\frac{1}{3}$ des angewendeten Zuckers. Die Zersetzung des Zuckers unter dem Einflusse des Caseins als Ferment scheint also nach folgender Formel zu geschehen: $C_{12} H_{28} O_{14} = C_8 H_{16} O_4 + 4 CO_2 + H_8 + 2 H_2O$. — Jedenfalls ist durch diesen Versuch die Bildung von Buttersäure durch Gährung des Zuckers erwiesen, ein Factum, welches nicht allein die

Digitized by Google

bekannte Nachahmung des Rums durch Buttersäureäther rechtfertigt, sondern auch besonders in physiologischer Beziehung von Wichtigkeit ist, was die Bildung von Fett aus Zucker und Stärke und die Milchsecretion anlangt. So enthalten also die Leguminosen, erfahrungsmässig die der Milchsecretion günstigsten Nahrungsmittel, im Legumin und der Stärke gerade alle Elemente der Milchbildung in vorzüglichem Grade.

Aus dem buttersauren Kalk erhält man die Buttersäure, wenn man 1 Theil desselben mit 3—4 Th. Wasser, welches $^1/_{10}$ Salzsäure enthält, bei Siedehitze destillirt, bis 1 Theil übergegangen ist. Das Destillat, ein Gemenge von Wasser, Buttersäure, Salzsäure und Essigsäure wird mit Chlorcalcium behandelt, wobei es sich in zwei Schichten theilt, von denen die obere die Buttersäure enthält. Man nimmt sie mit der Pipette weg und rectificirt sie für sich. Anfangs geht viel Wasser mit über, bald aber steigt die Temperatur bis 164°, wo sie stehen bleibt. Man destillirt so lange, bis nur noch ein kleiner etwas gefärbter Rückstand bleibt, erhitzt das Destillat kurze Zeit an der Luft zum Kochen und destillirt es nochmals um. Die Säure ist dann rein und zeigt ganz die von Chevreul bereits beschriebenen Eigenschaften. Eine Vergleichung mit der aus Butter dargestellten Säure bestätigte die vollkommene Identität beider. Die freie Säure fanden die Verf. = $C_8\ H_{16}\ O_4$, die Säure der Salze = $C_8\ H_{14}\ O_3$, also H_2 mehr, wie Bromeis.

Die Buttersäure ätherificirt den Alkohol sehr langsam für sich, sehr schnell aber bei Concurrenz von Schwefelsäure. Dabei bietet die Gegenwart einer selbst ziemlich grossen Menge von Wasser kein Hinderniss dar. Der Buttersäureäther selbst wurde als die bekannte wohlriechende, farblose, entzündliche, in Wasser wenig, in Alkohol und Holzgeist in allen Verhältnissen lösliche, bei 110° kochende Flüssigkeit gefunden. Die Dichtigkeit des Dampfes ergab sich = 4,04. Alkalien zersetzen diesen Aether nur schwierig. Die Analyse gab $C_{12}\ H_{24}\ O_4$ ($C_8\ H_{14}\ O_3 + C_4\ H_{10}O$).

Der buttersaure Holzäther wird eben so leicht erhalten; er ist ebenfalls farblos, entzündlich, von holzgeistähnlichem Geruche, kocht bei 102° und sein Dampf hat ein spec. Gew. = 3,52. Die Analyse gab $C_{10}\ H_{20}\ O_4$ ($C_8\ H_{14}\ O_3 + C_2\ H_6O$).

Mittels der Buttersäure lässt sich buttersaures Glycerin darstellen, wenn man dieselbe mit Glycerin und concentrirter Schwefelsäure leicht erhitzt und dann das Gemenge mit W. verdünnt. Es scheidet sich ein gelbes, in concentrirtem Alkohol und Aether lösliches, aus diesen Lösungen durch W. fällbares Oel ab, welches bei Verseifung durch Aetzkali in Buttersäure und Glycerin zerfällt. Man erhält es schon bei gewöhnlicher Temperatur, wenn man durch ein Gemenge von Buttersäure und Glycerin Salzsäuregas leitet und dann mit Wasser verdünnt. Dieser Versuch würde ganz für eine künstliche Erzeugung des Butterfetts oder Butyrins und für die Betrachtung der Fette als Aetherarten sprechen. Indessen ist freilich weder das Butyrin im reinen Zustande bekannt und analysirt, noch auch die Verhält-

Digitized by Google

nisse des Glycerins hinreichend erörtert, um hierüber mit Bestimmtheit absprechen zu können. *(l'Institut No. 494.)*

Ueber das Legumin, von Rochleder.

Bekanntlich haben Dumas und Cahours für die Zusammensetzung des Legumins andere Resultate erhalten, als Liebig. Sie arbeiteten jedoch nur mit dem sogenannten Legumin aus Mandeln, dessen Lösung beim Erhitzen flockig gerinnt, mit Essigsäure einen im Ueberschusse des Fällungsmittels löslichen Niederschlag giebt, während das Legumin der Hülsenfrüchte beim Kochen nicht coagulirt und mit Essigsäure einen im Ueberschusse nicht löslichen N. giebt. Dumas u. Cahours hatten also gar kein Legumin vor sich, wenigstens ein sehr unreines. Der Verf. hat bei wiederholter Untersuchung des Legumins der Hülsenfrüchte gefunden, dass sich dasselbe mit einem andern Körper verunreinigt vorfindet, der durch Kali und Ammoniak abgeschieden werden kann, und dass nach Entfernung dieses Stoffs alle Analysen des Legumins übereinstimmend die Gleichheit seiner Zusammensetzung mit der des Legumins darthun.

Zuerst wurde Legumin aus Bohnen dargestellt, indem diese mit warmem Wasser übergossen, von ihren Hülsen befreit, und mit wiederholten Mengen von warmem Wasser gewaschen wurden, bis dieses keine grünlichgelbe Farbe mehr annahm, worauf sie mit warmem W. bedeckt so lange stehen blieben, bis sie weich und zerreibbar geworden waren. Der durch Stampfen derselben erhaltene Brei wurde mit Wasser angerührt, dem einige Tropfen Ammoniak zugesetzt waren, um das Ausfällen des Legumins durch die sich bildende Milchsäure zu verhüten. Der mit Wasser angerührte Brei wurde auf ein Sieb geworfen, die abgelaufene Flüssigkeit in einem verschlossenen Gefäss der Ruhe überlassen und, nachdem sich alle Stärke abgesetzt hatte, die überstehende Lösung mittels eines Hebers abgezogen. Mit Essigsäure versetzt fiel eine grosse Menge Legumin in perlmutterglänzenden Flocken nieder. Dieser Niederschlag wurde so lange mit kaltem Wasser ausgewaschen, als dieses noch etwas Fremdartiges daraus aufnahm. Man bedient sich zum Auswaschen mit Vortheil verschliessbarer Gefässe mit weiter Oeffnung, die man jedesmal, nach Entfernung des unreinen Wassers, mit neuem vollfüllt, um die Luft und eine durch sie herbeigeführte Veränderung zu vermeiden. Die auf diese Art mit Wasser behandelte Substanz wurde mit Alkohol und dann mit Aether so lange ausgekocht, als diese beim Verdampfen einen Rückstand liessen. Bei dem Trocknen nimmt das so gereinigte weisse Legumin eine dunkle graue Färbung an, die beim Pulvern der Substanz grösstentheils verschwindet. Das bei 130° getrocknete Pulver des Legumins stellt ein weisses Pulver dar mit einem schwachen Stiche ins Graue.

Das Legumin wurde aus zwei verschiedenen Sorten von Bohnen dargestellt und auf die angeführte Art gereinigt.

Digitized by Google

Die Analysen mit chromsaurem Blei (Stickstoff nach Varrentrapp und Will) gaben folgende Resultate:

C	52,99	51,15
H	6,99	6,49
N	14,81	14,01
O, S	25,21	28,35
	100,00	100,00
Asche	2,20	1,63.

Obgleich das Atomverhältniss zwischen Kohlenstoff und Stickstoff in den verschiedenen Analysen dasselbe ist, ist doch die absolute Menge des Kohlenstoffs, Wasserstoffs und Stickstoffs nicht dieselbe, und die Analysen zeigen, dass die Differenz nicht durch den Aschengehalt bedingt und ausgeglichen wird.

Diese Abweichungen lassen sich jedoch erklären, wenn man annimmt, dass ein anderer Körper von ähnlicher Zusammensetzung das Legumin, demselben bald in grösserer bald in geringerer Menge anhängend, verunreinigt.

Das zu den folgenden Versuchen dienende Legumin wurde aus Erbsen dargestellt, welche es in grösserer Menge liefern als die Bohnen. Es wurde ganz nach demselben Verfahren dargestellt, welches oben angegeben ist.

Hat man das Legumin mit Wasser ausgewaschen, so übergiesst man es unter Vermeidung einer Erwärmung mit concentrirter Kalilauge, worin sich das Legumin mit Leichtigkeit vollkommen löst. Die so erhaltene Lösung ist jedoch nicht klar, sondern trüb und undurchsichtig, durch einen darin suspendirten Körper. Einige Augenblicke der Ruhe überlassen klärt sich die Flüssigkeit, es setzt sich der oben erwähnte Körper zu Boden, indem er sich zugleich zu voluminösen Flocken sammelt. Vermittelst eines Hebers nimmt man die überstehende klare Flüssigkeit von dem Niederschlage ab und filtrirt sie, um dieselbe vollkommen rein zu erhalten. Es ist gut, die Flüssigkeit auf mehrere Filter zu vertheilen, da sie äusserst langsam durchläuft und leicht eine Veränderung an der Luft erfahren könnte, wenn sie lange auf dem Filter verweilte. Die filtrirte klare Flüssigkeit wird mit Essigsäure in Ueberschuss versetzt, wobei ein flockiger Niederschlag von Legumin entsteht, den man so lange mit Wasser wäscht, als noch Essigsäure und essigsaures Kali aufgenommen werden. Um das Legumin weiter zu reinigen, wird es dann mit Ammoniakflüssigkeit übergossen, worin es sich zu einer unklaren, trüben Flüssigkeit löst, die man durch Filtriren klar erhält. Die klare Lösung von Legumin in Ammoniak wird mit Essigsäure gefällt und das essigsaure Ammoniak durch Waschen entfernt. Das so gereinigte Legumin wird alsdann mit kochendem Alkohol und Aether so lange behandelt, als diese etwas daraus aufnehmen.

Das Legumin, auf diese Art dargestellt, wurde im Oelbade bei

Digitized by Google

130° getrocknet, und zu den folgenden Analysen verwendet. Es enthielt 7,118 p. c. Asche.

	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	Mittel.
Kohlenstoff	54,41	54,73	54,33	„	„	„	54,49
Wasserstoff	7,54	7,35	7,31	„	„	„	7,40
Stickstoff	„	„	„	14,67	14,60	15,00	14,78
Sauerstoff } Schwefel }	„	„	„	„	„	„	23,33
							100,00

Diese Analysen geben beiläufig 3 pCt. Kohlenstoff mehr und eben so viel Stickstoff weniger, als die von Dumas und Cahours, und zeigen eine vollkommene Uebereinstimmung mit den Zahlen, welche bei der Analyse des Caseins erhalten wurden.

Das auf die oben angegebene Weise gereinigte Legumin, womit die vorstehenden Analysen ausgeführt wurden, weicht von dem unreinen in einigen Eigenschaften ab. Das reine Legumin nimmt beim Trocknen keine graue, sondern eine gelbe Farbe an, und lässt sich leicht zu einem weissen, nach dem Trocknen schwachgelblichen Pulver zerreiben. Es bläht sich beim Erhitzen nicht auf, ist hingegen wie dieses leichtlöslich in Kali, Natron und Ammoniak, jedoch ohne allen Rückstand, worin es dem Casein gleicht, von dem es sich durch die Unlöslichkeit in überschüssiger Essigsäure unterscheidet.

Die Lösung des reinen Legumins in Kali verändert sich, wenn es längere Zeit, z. B. 8 bis 10 Tage, der Luft ausgesetzt ist. Es scheiden sich weisse Flocken aus ker Lösung ab, während zugleich Ammoniak entwickelt wird. Wird Legumin mit Kalilösung gekocht, so beginnt erst dann eine Ammoniakentwicklung, wenn die Lösung so concentrirt wird, dass sie beim Erkalten fest zu werden beginnt. Das sich entwickelnde Ammoniak hat einen Geruch, ähnlich dem, der bei dem Kochen der Galle mit Kali entsteht. Wird das Kochen mit mässig concentrirter Kalilauge, unter zeitweisem Ersatze des verdampften Wassers lange genug fortgesetzt, so entsteht unter Abscheidung schwärzlicher Flocken, eine bräunliche Lösung, die durch Zusatz von Essigsäure einen im Ueberschusse derselben löslichen Körper, in grauen Flocken fallen lässt; Eigenschaften, die auf die Gegenwart von Protein hindeuten. Mit Salpetersäure gekocht, löst sich das Legumin unter Entweichen von salpetrigsauren Dämpfen zu einer gelben Flüssigkeit, die durch Zusatz von Ammoniak oder Kali roth wird. Es scheint sich demnach Xanthoproteinsäure gebildet zu haben.

Das durch Säuren gefällte Legumin reagirt, auch wenn es ganz frei von der Säure ist, auf Lakmus schwach sauer.

Der bei Behandlung des rohen Legumins mit Kalilösung zurückbleibende Körper stellt nach dem Auswaschen mit Wasser, Auskochen mit Alkohol und Aether ein braungraues Pulver dar, welches beim Verbrennen nach Horn und gebranntem Brod riecht und ohne sich auf-

Digitized by Google

zuhlähen eine bedeutende Menge Asche hinterlässt. *(Ann. der Ch. und Pharm. XLVI. p.* 155—164.*)*

Ueber milchsaure Salze im Blute, von Enderlin.

Bekanntlich ist Liebig ein Gegner der von Anderen, in neuerer Zeit besonders von Lehmann behaupteten Gegenwart der Milchsäure in den meisten normalen Säften des Organismus und überhaupt der ganzen ihr zugeschriebenen wichtigen Rolle; er läugnet, dass sich Milchsäure im normalen Lebensprocesse aus Stärke u. s. w. bilden könne, und stellt die Ansichten über die physiologische Wichtigkeit der Milchsäure in eine Kategorie mit den früheren Ansichten über Humus u. s. w., ja er nennt durch den Mund Enderlin's die Ansicht, dass die Milchsäure als Träger phosphorsaurer Salze wirksam sein könne, geradezu verkehrt. Mehrere seiner Schüler haben sich mit dieser Angelegenheit beschäftigt. Haidlen hat bei seiner kürzlich mitgetheilten Arbeit über die Kuhmilch gefunden, dass die in der Asche der Milch vorhandenen kohlensauren Salze nicht von milchs. Salzen herrühren können, denn wenn man frische Milch durch verdünnte Schwefelsäure coagulirt, filtrirt, die Molken zur Syrupsdicke eindampft, den Rückstand mit Alkohol auszieht, die Lösung mit drei Theilen Wasser verdünnt, dann mit frisch gefälltem kohlens. Baryt bis zur Sättigung digerirt, filtrirt, das Filtrat mit Zinkvitriol versetzt u. s. w., so erhält man keine Spur von milchsaurem Zinkoxyd. — Enderlin hat neuerdings im Magensafte keine Milchsäure gefunden. Heute beweist er durch folgende Versuche die Abwesenheit milchsaurer Salze im Blute:

Zwei Pfund kaum erkaltetes, vom Fibrin durch Schlagen befreites Ochsenblut, mit der vierfachen Menge Wasser verdünnt, wurden mit Kalkhydrat im Ueberschusse zusammengerührt, und bis zur vollkommenen Abscheidung aller gerinnbaren Bestandtheile gekocht, nach kurzem Stehenbleiben auf das Filtrum gegossen, und das ganz klare, fast farblose Filtrat über mässigem Kohlenfeuer, als die Flüssigkeit concentrirter wurde auf dem Wasserbade, bis fast zur Trockne eingedampft. Die Flüssigkeit färbte sich allmälig dunkler und der Rückstand hatte eine orangegelbe Farbe angenommen. Letzterer wurde mit Alkohol von 0,833 spec. Gew. wiederholt extrahirt, die alkoholische Lösung filtrirt und zur Abscheidung der Basen mit Schwefelsäure, die mit Alkohol verdünnt war, tropfenweise versetzt, so lange Fällung entstand. Das neben Schwefelsäure die Säuren der in Alkohol gelösten Salze enthaltende Filtrat wurde mit frisch gefälltem kohlensaurem Bleioxyd so lange digerirt, bis alle saure Reaction verschwunden war. Aus dem Filtrate fällte man durch einen Strom von Schwefelwasserstoffgas alles Blei, verdünnte die von neuem filtrirte Flüssigkeit, nachdem der Verf. sie etwas verdampft mit einer hinreichenden Quantität Wasser, erwärmte dieselbe unter tüchtigem Um-

Digitized by Google

schütteln mit frisch bereitetem kohlensauren Zinkoxydhydrat und filtrirte heiss. Die die Zinksalze enthaltende Flüssigkeit wurde auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft, der zerriebene Rückstand mit Alkohol vollkommen ausgezogen, auf ein Filtrum gegossen, und das zurückbleibende mit Alkohol ausgewaschen. Die durchgelaufene Flüssigkeit war durch extractive Stoffe sehr dunkel gefärbt, und verhielt sich optisch wie eine Lösung von Biliverdin oder Chlorophyll. Der Rückstand wurde sammt dem Filtrum mit Wasser ausgekocht, aufs Filtrum gegossen. Auf dem Filtrum blieb eine braunschwarze, pulverige, wie Humus aussehende Substanz zurück. Das Filtrat wurde zur Syrupdicke verdunstet und ein Theil in einem Zuckergläschen der Krystallisation überlassen, ein anderer mit starkem Alkohol vermischt. Wenn milchsaures Zinkoxyd vorhanden gewesen wäre, wären im ersteren Falle Krystalle erhalten worden, im anderen hätte durch Alkohol eine Fällung entstehen müssen. Beides geschah nicht.

In zwei anderen Versuchen, mit der doppelten Menge Blut angestellt, digerirte man die mit Schwefelsäure gefällte alkoholische Flüssigkeit nach der Verdünnung mit Wasser mit kohlensaurem Baryt statt mit kohlensaurem Bleioxyd, und versetzte das die Barytsalze enthaltende Filtrat mit schwefelsaurem Zinkoxyd so lange, als ein Niederschlag entstand, verdampfte das Filtrat zur Syrupdicke und stellte es zur Krystallisation neben Schwefelsäure unter eine Glasglocke. Keine Krystalle. Der Rückstand löste sich in Alkohol auf.

In dem Blute eines an Pneumonie krankliegenden, das durch Venaesection erhalten wurde, fand E. auf dieselbe Weise ebenfalls keine Milchsäure. Dagegen machte er zwei Versuche mit Blut, dem er vorher eine ganz kleine Quantität milchsaures Natron zugesetzt und es gelang, jedesmal unzweideutig Krystalle von milchsaurem Zinkoxyd zu erhalten.

Kalbs-, Hammels- und Ochsenblut gaben eine von Kohlensäure freie Asche, können also keine milchsauren Salze enthalten. *(Ann. der Chem. und Pharm. XLVI. p. 164—172.)*

Millon und Reiset, neue Beobachtungen über Contactwirkungen.

Fast alle bis jetzt am Platinschwamme, der Kohle und anderen porösen Körpern beobachtete Contactwirkungen lassen sich auf ungewöhnliche oder bei ungewöhnlich niedrigen Temperaturen Statt findende Verbindungen von Gasen und Dämpfen zurückführen, und besonders häufig findet dabei eine Oxydation Statt. Einestheils treten bei Concurrenz eines dieser Körper dieselben Zersetzungen und Erscheinungen ein, welche auch bei blosser Erhitzung Statt gefunden haben würden, aber bei weit niederer Temperatur — so giebt z. B. Weinsäure und Traubensäure, mit Platinschwamm gemengt, schon bei 160° Kohlens. und Wasser, und zwar bei 250° in Verhältnissen, welche die voll-

Digitized by Google

ständige Zusammensetzung der Weinsäure darstellen; Rohrzucker und andere Zuckerarten geben bei 140—150° Kohlensäure, Butter bei 90—100°, Olivenöl bei 80—90°, Stearinsäure und Wachs bei 100° (letztere entzünden sich in Sauerstoffgas bereits bei 280° mit heller Flamme). Anderntheils treten auch die Zersetzungserscheinungen reiner und daher auch hier und da abweichend auf. So tritt bei Erhitzung der Weinsäure mit Platinschwamm keine Färbung ein, das Destillat ist farblos und krystallinisch, und das Gas ist reine Kohlensäure; die Traubensäure bläht sich mit Platinschwamm nicht auf, sondern giebt eine ruhige Gasentwicklung und das Gas wird bis auf 3 p. c. von Kali absorbirt; Citronensäure zerfällt bei Erhitzung mit Platinschwamm anfangs bei 165° ganz rein in Aconitsäure und Kohlensäure (das Gas wird fast vollständig von Kali absorbirt). Alkohol, Aether und Essigsäure werden durch Berührung ihrer Dämpfe mit Platinschwamm bei 220° vollständig in Gase zersetzt. Salpetersaures Silber wird, mit seinem 6—8fachen Gewichte Platinschwamm gemengt, bereits lange vor dem Punkte zersetzt, ehe diess bei Erhitzung für sich geschieht. Salpeters. Ammoniak giebt, mit Platinschwamm gemengt, bereits bei 160° eine ganz regelmässige Gasentwicklung und die Producte sind nur Salpetersäure, reines Stickstoffgas und Wasser. Salpetersaurer Harnstoff zersetzt sich in Berührung mit Platinschwamm bereits bei 130° vollständig, bei höherem Steigen der Temperatur weichen die Producte von denen ab, die man bei Erhitzung des salpetersauren Harnstoffs für sich erhält. Auch die Zersetzung des chlorsauren Kalis wird durch Platinschwamm befördert, doch nicht in dem Grade, als es durch Kupferoxyd geschieht.

Bimsstein in Pulvergestalt ist weniger wirksam als Platin in Bezug auf salpetersaures Ammoniak, dessen Zersetzung es erst bei 230° einleitet. Auf chlors. Kali wirkt er dem Platin gleich. Traubensäure wird dadurch bereits früher und vollständiger zerlegt, als durch Platinschwamm, ebenso Citronensäure. In beiden Fällen ist die entwickelte Kohlensäure noch reiner, als bei Platinschwamm. Aether- und Alkoholdämpfe werden von Bimsstein nicht zerlegt, Essigsäure bei höherer Temperatur aber mit anderen Producten.

Kohle hat ebenfalls z. Th. abweichende Wirkungen, wahrscheinlich weil sie von einer Theilnahme an dem Processe nicht frei bleibt; sie zersetzt salpeters. Ammoniak bereits bei 170° aber mit ganz abweichenden Producten. Oxalsäure, auf welche Platinschwamm und Bimsstein unwirksam sind, wird bei Berührung mit Kohle auf eine ganz andere Weise zersetzt, als diess bei Erhitzung für sich geschieht. (*l'Institut. No.* 493.)

Kleinere Mittheilungen.

Analyse des Gallenblasenschleims, von Kemp. Man liess aus einer unterbundenen, von Lebersubstanz gehörig gereinigte Ochsengallenblase durch einen Schnitt die Galle langsam ausfliessen, behielt den letzten schleim-

Digitized by Google

reichen Antheil zurück und brachte ihn sogleich in ein mit Weingeist gefülltes Glas, schüttelte wohl um, filtrirte, zog den Filterinhalt durch Aether aus, wusch ihn mit Alkohol, bis dieser farblos durchging und salpeters. Silberlösung nicht mehr trübte, und trocknete dann den Schleim bei höchstens 100°. Er war frisch graulich, undurchsichtig, in Wasser unlöslich, aber darin undurchsichtig werdend; beim Trocknen wurde er dunkelolivengrün. Die Analyse ergab:

C	52,54	52,46	52,25	48	52,84
H	7,95	7,64	7,83	78	7,09
N	14,33	14,46	14,84	12	15,40
O S	25,18	25,44	25,08	17	24,67
	100,00	100,00	100,00		100,00

Schwefel ist vorhanden, wurde aber nicht bestimmt. Der Schleim kann also als Protein + 3 Aq. angesehen werden und unterscheidet sich durch 1 Atom W. von der mittlern Arterienhaut. In der That beobachten wir in manchen Schleimhautaffectionen (Chlolera, Croup u. s. w.) die Bildung von Pseudomembranen, welche der Arterienhaut sehr ähnlich sind. — Bringt man den mit absolutem Alkohol coagulirten Schleim mit Wasser in eine verschlossene Glasröhre und erhitzt, so schwillt er bei 120° auf und löst sich bei 210° vollständig. — Wenn keine andre Proteinverbindung in einer Flüssigkeit enthalten oder vorher daraus entfernt worden ist, so ist Kohlenstickstoffsäure ein sehr empfindliches Reagens auf Schleim. (*Ann. der Chem. u. Pharm. XLIII. p.* 115–119.)

Sauerstoffgasentwicklung aus dem Absatze eines Soolwassers. Die Salzsoole von Rodenberg in Hessen bildet in den Soolkästen einen schleimigen Absatz, in welchem sich reines Sauerstoffgas entwickelt. Die Bildung der schleimigen Masse aus der bereits einmal gradirten Soole geht besonders im Sommer bei anhaltend klarem und warmem Wetter vor sich. Die von ihr eingeschlossenen Luftblasen enthalten nach Woehler's Untersuchung 51 p. c. Oxygen. Die mikroskopische Untersuchung lehrte, dass der Absatz aus lebenden *Navicula*- und *Gallionella*-Arten, verfilzt mit farblosen Confervenfäden (*Hydrocrocis virescens* nach Ehrenberg's Bestimmung) bestand. Rührt das Sauerstoffgas von ersteren oder letzteren her? und ist das erstere der Fall, währen dann nicht die Infusorien den Pflanzen zuzuzählen? Aehnliche Sauerstoffentwicklungen sind von Thomson und andern früher, neuerdings von Morren beobachtet, von letzterem den Infusionsthieren zugeschrieben worden. Ehrenberg entscheidet sich für den thierischen Ursprung dieses Sauerstoffgases. (*Ann. der Ch. u. Pharm. XLV. pag.* 206—211.)

Concretionen im Pfordadersysteme. Devay hat bei der Section einer nach mehrjährigem *Icterus* an Atrophie und Desorganisation der Leber gestorbenen alten Frau in dem Hauptstamme der Pfortader eine cylindrische, äusserlich schwärzliche, innerlich rostfarbige, 13,3 Centim. lange, 4,1 Grm. schwere Concretion aufgefunden, welche nach Guillermond's Analyse aus Cholesterin, Stearin, gelbem und grünem Gallenfarbstoffe, Gallenharz, Pikromel und Magnesiasalzen bestand. In der Substanz der sehr kleinen, grünlichgelben und erweichten Leber fanden sich noch mehrere kleine,

Digitized by Google

den Zweigen der Pfortader entsprechende Concremente; die Gallenblase fehlte, und an ihrer Stelle fand sich ein nussgrosser, 3,2 Gr. schwerer, von einer Haut eingeschlossener Stein. — Es ist diess ein nicht unwichtiger Beitrag zur Lehre von der Präexistenz der Secretions- und Excretionsstoffe im Venenblute. (*Gaz. medic. de Paris. T. XI. No.* 17.)

Das Ansaugen der Blutegel befördert Reim in Zwickau dadurch, dass er die Egel vor dem Ansetzen so lange in kaltes Bier legt, bis sie sehr lebendig geworden sind. Selbst ganz schwache Thiere pflegen dann sogleich anzubeissen. (*Weitenweber's Beiträge.*)

Anzeiger.

Die Gebühren für die Zeile oder deren Raum sind 2 Ngr. — Alle angezeigten Bücher sind durch **Leopold Voss** in **Leipzig** zu beziehen.

In der **Nauck**'schen Buchhandlung zu **Berlin** ist so eben erschienen und durch alle Buchhandlungen zu beziehen:

Genera, Species et synonyma

CANDOLLEANA

alphabetico ordine disposita,

seu

Index Generalis et Specialis

ad

A. P. Decandolle

Prodromum systematis naturalis regni vegetabilis.

Auctore

H. W. Buek, M. D.

Pars I et II.

(Continens tomos operis Candolleani I—VII. 1.)

gr. 8. geh. 4 Rthlr. 20 Sgr.

Tübingen. Im Verlage der **H. Laupp**'schen Buchhandlung ist so eben erschienen und als Fortsetzung versendet worden:

Berzelius, Jacob, Jahres-Bericht über die Fortschritte der physischen Wissenschaften. 22ster Jahrgang. 3tes Heft, enthaltend: Pflanzenchemie, Thierchemie und Geologie. 25 Bogen. gr. 8. brochirt 3 fl. 30 kr. oder 2 Rthlr.

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Hirschfeld.**

Digitized by Google

Pharmaceutisches Central Blatt.

26. Juli 1843. № 34.

Redaction: Dr. A. Weinlig.

INHALT. Hochstetter, über das Verhalten von Zuckerlösungen gegen Luft, Wärme, Alkalien u. s. w. — *Extracta narcotica cum Saccharo* und *Moschus cum Saccharo*, nach Gauger.

KL. MITTH. *Pulvis contra Blattas.* — Dr. Neljubin's *Haemostatin.* — Schwefelessigsäure.

Hochstetter, über das Verhalten von Zuckerlösungen gegen Luft, Wärme, Alkalien u. s. w.

Der Verf. hat eine Revision der auf dem Titel bezeichneten Thatsachen und eine Ergänzung der Lücken durch Versuche in Hinsicht auf Zuckerfabrikation unternommen. Wir theilen zunächst das Chemisch-theoretische mit, und werden die praktischen Resultate in specieller Beziehung auf Runkelrübenzucker nächstens folgen lassen.

1. *Einfluss der atmosphärischen Luft auf reine Zuckerlösungen bei gewöhnlicher Temperatur.*

Zucker, in reinem destillirtem Wasser aufgelöst, kann in verschlossenen Gefässen wochenlang aufbewahrt werden, ohne dass er sich verändert hätte; lässt man dagegen eine Auflösung von circa 10° B., in einem Becherglase vor Staub geschützt, der Luft ausgesetzt, so finden sich nach 3 Tagen schon Spuren von verändertem Zucker, welche sich von Tag zu Tag mehren. Füllte man einen Glascylinder, der unten und oben offen war, mit Glasscherben auf Art eines Säuerungsgefässes bei der Schnellessigbereitung und liess bei + 15° eine reine Zuckerauflösung von 10° B. langsam über diese Glasscherben so träufeln, dass ungehinderter Luftzutritt Statt finden konnte, die unten abfliessende Flüssigkeit wurde immer wieder oben aufgegossen, so hatten sich schon nach 6stündiger Arbeit Spuren von Zucker verändert, denn bei Zusatz von schwefelsaurem Kupferoxyd und Kali wurde Kupferoxydul ausgeschieden. Diese Veränderung nahm rasch zu, und nach 36stündiger Operation war die Zersetzung so weit fortgeschritten, dass beim Abdampfen unter der Luftpumpe an-

Digitized by Google

fangs gar keine und erst nach vielen Versuchen eine spärliche Krystallisation erhalten wurde. Die Flüssigkeit war bei diesem Versuche ungefärbt geblieben, hatte sich aber etwas getrübt.

2. *Einfluss der Wärme auf reine Zuckerlösungen beim Kochen.*

Eine Lösung von reinem Zucker, anhaltend gekocht oder einer Temperatur über dem Kochpunkte des Wassers ausgesetzt, zersetzt sich, wie von Mehreren beobachtet worden ist; sie verliert ihre Krystallisationsfähigkeit. Es bilden sich hierbei mehrere neue Producte, unkrystallisirbarer Zucker, von Einigen Syrupszucker genannt und als eigenthümliche Zuckerart bezeichnet, Ameisen- und Essigsäure, Ulmin, Ulminsäure und andere, nicht untersuchte Substanzen.

Diese Veränderungen und Metamorphosen unter Einfluss von W. und Wärme gehen jedoch äusserst langsam vor sich. Zur deutlichen Wahrnehmung der Veränderung einer Zuckerlösung beim Kochen gehört eine mehrere Stunden anhaltende Einwirkung. Viele Erfahrungen im Ganzen liessen den Verf. an der fast allgemein angenommenen Ansicht, als ob der grösste Theil der bei Fabrikation erhaltenen Melasse durch Wärme zerstörter Zucker sei, zweifeln.

Eine Auflösung reinen Zuckers von 25° B. kochte man in einer offenen Schaale bei einem Versuche 1 Stunde, bei einem andern 1½ und 2 Stunden lang, und zwar so, dass das verdampfte Wasser jedesmal erst dann wieder ersetzt wurde, wenn die Temperatur der kochenden Masse bis auf 110—112° C. gestiegen war. Selbst nach 2stündigem, so vorgenommenem Kochen hatte sich die Masse durchaus nicht gefärbt; unter der Luftpumpe der Krystallisation überlassen, war dieselbe sehr reichlich; der flüssige Theil, von den Krystallen getrennt, bildete nach einiger Zeit eine trockne Masse. Zersetzung hatte übrigens doch Statt gefunden, denn die Kupferprobe zeigte Spuren von unkrystallisirbarem Zucker an und, mit Kalkwasser erhitzt, färbte sich die Flüssigkeit gelblich. Dieser Versuch, öfter vorgenommen, gab stets dasselbe Resultat. Wird das Kochen der Zuckerlösung in einem Kolben vorgenommen, so ist bei gleicher Zeitdauer der Einwirkung von Hitze der Zucker im Kolben mehr verändert als der in der Schale. Vielleicht rührt dieses von dem zurückfliessenden Condensationswasser her, welches selbst mit Spuren von Ameisensäure, die nicht durch Reagentien zu erkennen sind, die Zersetzung des Zuckers befördert. Sehr leicht lässt sich bei längerem Kochen von Zuckerlösungen wahrnehmen, dass die Zersetzung des Zuckers bei längerer Einwirkung rascher fortschreitet, als diess zu Anfang der Arbeit der Fall war.

H. hat nicht beobachten können, dass Zuckerlösung, die in einer offenen Schale sehr lange Zeit gekocht wurde, auf Lakmuspapier sauer reagirte; nichtsdestoweniger finden sich saure Producte in der Flüssigkeit, welche beim Zusatze von Alkalien die alkalische Reaction augenblicklich aufheben. Mit Kalkerde versetzt, entstehen theilweise unlösliche Verbindungen. Die Bildung flüchtiger und nicht flüchtiger

Digitized by Google

saurer Producte ist unwiderlegbar, und daraus folgt unmittelbar, dass sich, wie bei Einwirkung von Säuren auf Rohrzucker, Frucht- und Traubenzucker bilden muss. Deshalb scheint die Annahme, dass eine eigenthümliche Zuckerart durch Zersetzung des Rohrzuckers beim Kochen entsteht, sehr gewagt. Ventzke nimmt eine solche an, bezeichnet sie mit dem Namen Syrupzucker und charakterisirt ihn durch seine Eigenschaft, das Licht nicht zu polarisiren. Vergleicht man die Erscheinungen, welche die Veränderungen des Zuckers beim Kochen begleiten, mit den Einwirkungen verdünnter Säuren, so findet sich eine grosse Analogie, denn in beiden Fällen entstehen saure Producte. Es ist deshalb auch anzunehmen, dass, sobald in der kochenden Zukkerlösung saure Producte entstanden sind, diese ihre Wirkung in der Art ausüben, dass sie Frucht- und Traubenzucker neben anderen Producten bilden. Die vollkommene Neutralität der von Ventzke untersuchten Zuckermasse kann daher auch darin seinen Grund haben, dass Frucht und Traubenzucker in dem Verhältnisse vorhanden waren, dass ihre entgegengesetzte Polarisationsfähigkeit sich gegenseitig aufhob. Eine Trennung oder Isolirung dieser beiden Zuckerarten ist bis jetzt noch unmöglich, durch Krystallisation sind sie kaum zu trennen.

Um den Einfluss der atmosphärischen Luft auf kochende Zuckerlösungen zu beobachten, wurde eine Lösung von 15° B. in einem Kolben gekocht, durch die kochende Flüssigkeit aber fortwährend ein Strom atmosphärischer Luft mittels eines Aspiranten geleitet. Der Einfluss der Luft war hier unverkennbar, denn in weniger als 1½ Stunden hatte sich die zuckerige Flüssigkeit merklich gefärbt, die Kupferprobe wies eine nicht unbedeutende Zersetzung nach, auch erfolgte die Krystallisation des Zuckers schwieriger unter der Luftpumpe mit Hinterlassung eines stark gefärbten Syrups, als bei den Versuchen, wo die kochende Zuckerlösung der Luft nicht so ausgesetzt war, denn beim Kochen in der offnen Schale verhindert die Entwickelung der Dämpfe den Zutritt der Luft.

3. *Verhalten von Zuckerlösungen unter dem Einflusse von Alkalien.*

Dass Rohrzucker Verbindungen mit Alkalien eingeht, dass er aus diesen Verbindungen in unveränderter Form durch Säuren wieder abgeschieden werden kann, ist bekannt. Für die Zuckerfabrikation ist die Verbindung mit Kalk besonders wichtig. Obgleich vielseitig nachgewiesen ist, dass der Kalk sich ähnlich den anderen Alkalien gegen Zucker verhält, so herrscht doch noch bei einem grossen Theile der Fabrikanten die allgemeine Ansicht, dass grosse Kalkzusätze in dem zuckerigen Pflanzensafte den Zucker zerstören. Zur Bestätigung sowohl dieses Punktes, als auch zur Kenntniss des Verhaltens alkalischer Zuckerlösung unter verschiedenen Einflüssen wurden nachfolgende Versuche angestellt.

Man bereitete Zuckerkalk durch Digeriren von Zuckerlösung mit kaustischem Kalk im Ueberschusse bei gewöhnlicher Temperatur. Man erhielt so nach dem Filtriren eine mit Kalk gesättigte klare

Digitized by Google

wasserhelle Flüssigkeit, welche zu allen folgenden Versuchen benutzt wurde.

Wurde diese Zuckerkalkauflösung mit Kohlensäure zersetzt, zum Kochen erhitzt, um die überschüssige Kohlensäure auszutreiben, und dann die Flüssigkeit durch Filtriren vom gebildeten kohlensauren Kalk getrennt, so erhielt man beim Abdampfen unter der Luftpumpe ganz reinen Zucker, welcher, aufgelöst, mit der Kupferprobe keine Spur einer Zersetzung zeigte.

Einen andern Theil dieser Zuckerkalkauflösung kochte man während 2 Stunden anhaltend über freiem Feuer, indem man das verdampfende Wasser beständig ersetzte, nach welcher Zeit, mit Kohlensäure zersetzt, der Zucker wie im vorigen Versuche auftrat.

Eine Portion Zuckerkalkauflösung dampfte man in einer Porcellanschaale über der Lampe unter fortwährendem Kochen ein. Die Temperatur stieg bis zu 120° C. Da die Masse bei diesem Punkte so dick wurde, dass sie nicht mehr geführt werden konnte, brannte die Masse zum Theil an und gab durch den Geruch die Zersetzungsproducte zu erkennen, welche Zucker mit Alkalien bei trockner Destillation liefert. Nach dem Erkalten war die ganze Masse hart, so dass sie gepulvert werden konnte. Man trennte die weissen Stücke von den gebräunten, welche Zersetzung erlitten hatten; die ersteren lösten sich ohne Rückstand in Wasser auf und gaben, mit Kohlensäure zersetzt, keine Spur von unkrystallisirbarem Zucker.

Wenn eine concentrirte Auflösung von Zuckerkalk der Luft längere Zeit ausgesetzt wird, so kann der Zucker ebenfalls unverändert abgeschieden werden. Es zeigt sich aber hierbei eine eigenthümliche Erscheinung. Die Masse zieht nämlich nach und nach aus der Luft Kohlensäure an, ohne dass aber kohlensaurer Kalk als Niederschlag abgeschieden würde; die Masse wird endlich gallertartig durchsichtig und trocknet unter der Luftpumpe zu einer gummiähnlichen durchsichtigen Masse ein. Versucht man diese in Wasser aufzulösen, so scheiden sich grosse Mengen von kohlensaurem Kalk aus; derselbe Fall tritt ein, wenn die gallertartige feuchte Masse mit Wasser verdünnt oder erhitzt wird.

Wenn man versuchte, frisch gefälltes Kalkcarbonat in concentrirter oder verdünnter Zucker- oder Zuckerkalklösung aufzulösen, so fand man immer nur Spuren von der Flüssigkeit aufgenommen. Wenn man in Zuckerkalklösung Kohlensäure leitete, so bildete sich augenblicklich ein Niederschlag von kohlensaurem Kalk.

Concentrirte oder verdünnte Zuckerkalklösungen, welche sehr lange der Luft ausgesetzt waren, färben sich in der Regel etwas, aber sogar bei weingelber Färbung konnte man nie zersetzten Zucker nachweisen. Die Färbung rührt ohne Zweifel von organischen Substanzen her, die, von aussen zugeführt, durch Kalkerde zersetzt wurden.

4. *Einfluss neutraler Salze auf reine Zuckerlösungen.*

Wurden alkalische Chlorüre, neutrale, schwefelsaure und kohlensaure Alkalien mit Zuckerlösungen in Berührung gebracht, so zeigte

Digitized by Google

sich unter keinerlei Umständen eine andere Erscheinung als die, welche reine Zuckerlösungen unter den verschiedenen Einflüssen begleitet. Die Salze stören aber die Krystallisation des Rohrzuckers, namentlich die Chlorüre. Es scheint, als ob diese wirkliche Verbindungen mit Zucker eingingen. Péligot will eine krystallisirte Verbindung von Kochsalz mit Rohrzucker erhalten haben, anderen Chemikern ist diess nicht gelungen. Mitscherlich nimmt keine Verbindung von Kochsalz mit Zucker an. H. hat nicht versucht, eine solche Verbindung darzustellen, sondern beschränkte sich darauf, auszumitteln, in wie weit diese Salze die Krystallisation des Zuckers beeinträchtigen.

Eine Zuckerauflösung, welcher er 2 pCt. vom Gewicht des Zukkers Kochsalz, bei einem andern Versuche eben so viel Chlorcalcium zusetzte, konnte er durchaus nicht zum Krystallisiren bringen. Die Masse, in Wasser aufgelöst und mit vieler Beinkohle kalt behandelt, krystallisirt wieder, sie enthält aber dann nur noch Spuren dieser Salze. Kohlensaure Alkalien verhalten sich eben so. Salpetersaure und schwefelsaure Salze krystallisiren theilweise aus einer Zuckerlösung, welcher sie in grösserer Menge zugesetzt werden; ein Theil bildet aber mit dem Zucker eine schmierige Masse. In sehr geringen Mengen zugesetzt, bis zu 2 pCt., beeinträchtigen sie zwar die Krystallisation des Zuckers, aber nicht in dem Grade, wie die Chlorüre.

5. *Einfluss der stickstoffhaltigen Körper auf reine Zuckerlösungen.*

Nach allen jetzigen Erfahrungen ist die Anwesenheit stickstoffhaltiger Körper eine nothwendige Bedingung, um Zuckerlösungen in Gährung zu versetzen, sei es in weinige, saure oder schleimige. Kein zuckeriger Pflanzensaft ist frei von dieser Bedingung, denn alle sind im Stande, unter gewissen Umständen in Gährung zu gerathen.

H. Rose hat nachgewiesen, dass bei Einwirkung von Fermenten der Rohrzucker vor Eintreten der weinigen Gährung in Traubenzucker umgewandelt wird. Es ist sehr wahrscheinlich, dass nicht nur der weinigen Gährung, sondern auch den anderen ähnlichen Metamorphosen des Rohrzuckers eine Umwandlung in eine andere, direct gährungsfähige Zuckerart vorangeht.

Die Bedingungen, unter welchen Gährungen überhaupt eintreten, sind eine Temperatur über dem Gefrierpunkte bis zu circa 40° R. und Zutritt der atmosphärischen Luft zu den auf einander wirkenden Körpern.

Die Bedingungen, unter welchen stickstoffhaltige Körper die geistige, Milch- oder Schleimgährung zu erzeugen vermögen, sind noch nicht festgestellt.

In der Runkelrübe ist vegetabilisches Eiweiss und noch eine Reihe anderer stickstoffhaltiger Körper vorhanden; von den letzteren ist nicht nachgewiesen, ob sie zu den proteinhaltigen Verbindungen gehören und ob sie geeignet sind, Veränderungen, wie diese, zu bewirken; dass aber Rohrsaft und Rübensaft die Eigenschaft zeigen, in Gährung zu gerathen, ist ein bekanntes Factum. Es handelt sich nur darum,

Digitized by Google

zu zeigen, ob unter den stickstoffhaltigen Materien dem sogenannten Eiweiss allein die Eigenschaft der Einleitung einer Metamorphose zukommt.

Betrachten wir zuerst die Erscheinungen, welche der Rübensaft zeigt. Frisch ausgepresst der Luft ausgesetzt, wird er oft sehr bald schleimig, er erleidet die sogenannte schleimige Gährung, wie die geistige. Untersucht man solchen veränderten Saft, so findet sich Milchsäure, Mannit, eine gummiartige Masse und unkrystallisirbarer Zucker vor. Man kann Rübensaft 12 Stunden und länger aufheben, ohne dass er sich wesentlich verändert, einmal aber im Zersetzungsprocesse begriffen, verändert er sich schnell; die kleinste Spur eines in Gährung begriffenen Rübensaftes, einem frischen Rübensafte mitgetheilt, leitet in wenigen Stunden Veränderung ein. Rübensaft, aus welchem durch Kochen und Kalkzusatz ein grosser Theil seiner stickstoffhaltigen Substanzen entfernt ist, zeigt fast dieselben Eigenschaften wie frischer Rübensaft; er erleidet, der Luft ausgesetzt, schleimige Gährung, der Saft mag viel oder wenig freies Alkali enthalten. Wird die Alkalität des Saftes durch Säuren abgestumpft, so tritt manchmal geistige Gährung ein, aber nicht immer. Feuchtet man aber mit solchem Safte, wenn er auch alkalisch ist, gröblich gepulvertes Beinschwarz an, stampft die Masse in ein Glas ein, und erhält sie in günstiger Temperatur, so tritt nach kurzer Zeit, und zwar immer nur geistige Gährung ein.

Im Kleinen versuchte H. mit Hülfe der beiden stickstoffhaltigen Substanzen, welche er sich aus den Niederschlägen des Rübensaftes durch Kalk bereitete, diese Erscheinungen zu erzeugen und zu beobachten. Indem er Zuckerlösungen mit der leimartigen Substanz in Berührung brachte, wurde die Flüssigkeit in der Regel nach wenigen Tagen schwach sauer und etwas schleimig. Es hatte sich Milchsäure gebildet und eine durch Weingeist fällbare gummiartige Materie; Mannit konnte H. bei diesen Versuchen nie nachweisen. Die in W. unlösliche Substanz, das Eiweiss der Rübe, mit Zuckerlösungen in Berührung gebracht, leitete ähnliche Veränderungen, aber erst nach längerer Zeit ein. Die Producte waren dieselben, ein Theil des früher unlöslichen Eiweisses wurde auflöslich und konnte durch Tannin gefällt werden. Wurde die Zuckerlösung schwach alkalisch gemacht und mit diesen Substanzen in Berührung gebracht, so verschwand nach kurzer Zeit die Alkalität, und die Zersetzung wurde dieselbe wie vorher. Wenn man die Zuckerlösung mit Zuckerkalklösung sehr stark alkalisch machte, konnte sehr lange keine Veränderung beobachtet werden, sie trat aber auch ein.

In allen diesen Fällen beobachtete H., dass der Rohrzucker sich vorher in eine andere Zuckerart umwandelte, und zwar ehe noch irgend ein Gährungsphänomen auftrat. Diese Veränderung war sehr deutlich wahrzunehmen, wenn man eine Zuckerlösung von 10° B., der man von der leimartigen Substanz zusetzte, auf die schon erwähnte Art in einem mit Glasscherben gefüllten Cylinder mit der Luft in grosse Berührung brachte. Ohne die Bildung anderer Producte nach-

Digitized by Google

weisen zu können, schien aller Rohrzucker in wenigen Stunden umgewandelt in eine andere Zuckerart. Lange genug diesen Process fortgesetzt, wurde endlich die Flüssigkeit schleimig, aber nicht sauer. In diesem Falle scheinen die stickstoffhaltigen Körper zu wirken, wie bei der Essigbildung aus Weingeist.

Säuren, namentlich Mineralsäuren, können die Gährung unter den angegebenen Umständen verhindern. Durch Erhitzen bis zum Kochen oder durch längeres Kochen verliert eine mit stickstoffhaltigen Substanzen vermischte Zuckerlösung nicht die Eigenschaft, in Gährung zu gerathen. Rübensaft, welcher bis zu 25° B. abgedampft, also lange den Einwirkungen der Wärme ausgesetzt war, veränderte sich vollständig, als er längere Zeit in einer Flasche sich überlassen war. Es entwickelte sich Kohlensäure, welche den Kork der Flasche austrieb, nach 14 Tagen hörte die Gährung auf und es zeigte sich nachher bei der Untersuchung, dass sich weder Weingeist noch Säuren irgend einer Art gebildet hatten. Das Product war grösstentheils Mannit und eine gummiähnliche Masse, welche aus der wässerigen Lösung durch Weingeist gefällt werden konnte.

Wird schlechter Rohrzucker aus den Colonien in Wasser aufgelöst, und bei einer günstigen Temperatur sich überlassen, so zeigt er eine ganz ähnliche Erscheinung wie eben erwähnt, nur konnte man in diesen Flüssigkeiten keinen Mannit nachweisen, ohne Zweifel weil noch zu viel anderer Zucker seine Abscheidung verhinderte.

Einflüsse anderer Art, als die eben erwähnten, können die stickstoffhaltigen Substanzen in höheren Temperaturen ausüben, d. h. in Berührung mit kochenden Zuckerlösungen oder nur bei Temperaturen wenig über dem Kochpunkte des Wassers. Es ist eine bekannte Erscheinung, dass, wenn eine concentrirte Auflösung von Rohzucker und feiner Raffinade längere Zeit bei einer Temperatur von circa 110° C. erhalten wird, die erstere sich weit mehr verändert als die reine Zuckerlösung.

Noch deutlicher tritt diese Ansicht in folgendem Versuche hervor. Man nehme eine einfache Auflösung von Zucker und ein durch Klären mit Blut bereitetes Clairies desselben Zuckers und koche beide gleich lange Zeit, so wird das Clairies sehr bald gefärbt, während die blosse Zuckerauflösung farblos blieb. In jedem Clairies der Raffineure, selbst wenn der reinste Zucker dazu verwandt wurde, finden sich theils durch Tannin, theils durch dieses Reagens nicht fällbare stickstoffhaltige Körper. Es mag sein, dass bei Anwendung von ganz frischem Blute das Clairies frei von diesen Substanzen ist; es wäre diess zu versuchen, denn es ist gewiss, dass je älter, je verdorbener das Blut ist, also je mehr Eiweiss durch Fäulniss, oder wie man die Zersetzung nennen mag, verändert wird, desto mehr stickstoffhaltige Substanzen enthält das Clairies. Es ist aber auch nicht unwahrscheinlich, dass das Eiweiss des Blutes beim Process des Klärens durch die Einwirkung der Wärme zum Theil so verändert wird, dass es nicht mehr coagulirt, oder, einmal coagulirt, sich wieder löst.

Dasselbe Resultat erhielt man, wenn eine reine Zuckerlösung mit

Digitized by Google

der schon öfter angeführten leimartigen Substanz versetzt und gekocht wurde. Die Lösung färbte sich und die Kupferprobe zeigte die Bildung einer andern Zuckerart an. Hierbei hat sich die stickstoffhaltige Substanz nachweisbar verändert, denn wenn das Kochen einige Zeit andauerte, so bringt Kalkwasser zwar einen Niederschlag hervor, aber nur wenig, während salpetersaures Quecksilberoxyd einen sehr reichlichen Niederschlag hervorbrachte. Vor dem Kochen war die Substanz durch Kalk vollkommen fällbar.

Die Producte, welche sich bei dieser Zersetzung der stickstoffhaltigen Substanzen bilden, wurden nicht näher untersucht. Es ist wahrscheinlich, dass bei dieser Veränderung Ammoniak gebildet wird und entweicht, während die übrigen Elemente zu sauren Producten zusammentreten und auf den Zucker dieselben Veränderungen dann ausüben, wie alle sauren Körper. Die braune Färbung der Syrupe rührt grösstentheils von solchen Zersetzungsproducten her.

6. *Verhalten des Rohrzuckers unter gemeinschaftlicher Zusammenwirkung der vorerwähnten Einflüsse und unter Umständen, wie sie bei der Zuckerfabrikation auftreten.*

Die Pflanzensäfte der Zuckerfabrikanten werden bekanntlich mit Kalk versetzt, sowohl der Rohrsaft als der Rübensaft. Die Säfte werden dann alkalisch, theils durch einen Ueberschuss an Kalkerde, theils durch kaustische Alkalien, welche sich durch Einwirkung des Kalkes auf ihre Säuren bildeten. Es fragt sich, welches die Wirkung der Kalkerde ist, wenn die Zuckerlösungen mit fremden organischen Substanzen gemischt sind und wenn endlich die Säfte, wie diess sehr häufig der Fall ist, vor der Behandlung mit Kalk schon eine andere oder mehrere andere Zuckerarten gebildet enthalten. H. hat oben gezeigt, dass die Veränderung des Rohrzuckers unter Einfluss der stickstoffhaltigen Substanzen bei gewöhnlicher Temperatur durch Kalk nicht aufgehoben, sondern mitunter beschleunigt oder wenigstens befördert wird.

Wenn frischer Rübensaft, welcher nach vorherigem Versuche durch die Kupferprobe frei von jeder andern Zuckerart als Rohrzucker befunden wurde, nach Art der Zuckerfabrikanten mit Kalk in der Kochhitze behandelt wird, so ist eine Einwirkung die, dass sich Kalkverbindungen niederschlagen, deren Zusammensetzung vorn angegeben wurde, und eine zweite, dass ein Theil der stickstoffhaltigen Körper sogleich eine Zersetzung erleidet, wovon Ammoniak ein Product ist. Untersucht man nach diesem Vorgange den klaren Saft, so findet sich keine Spur einer andern Zuckerart, der Rohrzucker hat sich nicht verändert, der klare Saft hat sich auch nicht stark gefärbt, er ist ganz hell weingelb. Wird derselbe Saft in einer offenen Schale oder in einem Kolben eine Stunde oder länger gekocht und abgedampft, so entwickelt sich fast fortwährend Ammoniak, während die Flüssigkeit sich trübt, ohne sich aber bedeutend mehr zu färben, als durch die Concentration der Flüssigkeit erklärt werden kann. Untersucht man nach dieser Zeit die Flüssigkeit mit der Kupferprobe, so

Digitized by Google

findet sich auch keine Spur veränderten Zuckers vor, vorausgesetzt, dass der Saft fortwährend alkalisch blieb. Es hatten sich zugleich Niederschläge gebildet, welche aus kohlensaurem Kalk, Leucin und einem andern unlöslichen Kalksalze bestanden.

Da bei den Versuchen im Kleinen von diesen Niederschlägen nur geringe Mengen erhalten wurden, eine nähere Kenntniss der während des Abdampfprocesses von alkalischem Rübensafte gebildeten Producte aber interessant sein musste, untersuchte H. die N., welchesich in den Abdampfpfannen der Zuckerfabrikder Hrn. Schmidt und Coqui in Westerhausen bei Magdeburg stets bilden. Er fand dieselben zusammengesetzt aus: Leucin, kohlensaurem Kalk, zwei Kalksalzen, von denen das eine durch Essigsäure, das andere durch Salzsäure zersetzt werden konnte. Die Säuren dieser Salze waren organischer Natur, man konnte sie aber nicht bestimmen; einer schwarzen humusähnlichen Substanz, die beim Erhitzen sich aufblähte, schmolz und nach verbranntem Horn roch; einer Kalkseife, deren Fettsäure von dem Fettzusatze während des Abdampfens herrührte. Ausser diesen Producten haben sich auch auflösliche Kalksalze gebildet, und in dem abgedampften Safte finden sich neben diesen noch eine Menge fremder organischer Substanzen, durch Einwirkung der Wärme und Alkali mehr oder weniger verändert.

Eine Zersetzung der stickstoffhaltigen Körper ist durch die in den Abdampfpfannen gebildeten Niederschläge vollkommen bewiesen, denn Leucin entsteht durch den Einfluss des Alkalis auf diese Substanzen, und bei Bildung dieses Productes muss Ammoniak entwickelt werden. Während diese Einwirkungen und Zersetzungen vor sich gehen, erleidet der Zucker keine Veränderungen, ohne Zweifel, weil alle sauren Producte, deren Bildung vorausgesetzt werden muss, im Augenblicke ihrer Entstehung von dem vorhandenen Alkali, der Kalkerde, aufgenommen werden, der andere indifferente Theil der Zersetzungsproducte aber eine chemische Einwirkung auf den Zucker nicht erwarten lässt.

Zur Hervorbringung dieser Erscheinungen ist eine nothwendige Bedingung die Wärme, und zwar von einer Intensität, welche die Temperatur des kochenden Wassers übersteigen oder doch wenigstens erreichen muss. Wenn nämlich alkalischer Rübensaft im Vacuum bei einer Temperatur von circa 70—80° C. abgedampft wurde, so bilden sich fast gar keine Niederschläge, welche auf einen ähnlichen Process, wie oben erwähnt, schliessen liessen; die blanken kupfernen Heizflächen bleiben blank, denn es haben sich keine unlöslichen Kalksalze niedergeschlagen. Das verschiedene Verhalten des alkalischen Rübensaftes in den Vacuumpfannen und den offenen Pfannen kann dem Einflusse der Luft nicht zugeschrieben werden, denn die Bildung der Dämpfe bei der Abdampfung ist so energisch, dass eine Berührung der Luft mit der Flüssigkeit gar nicht denkbar ist.

Anders werden die Erscheinungen, wenn, wie diess häufig der Fall ist, der Rübensaft, ehe er mit Kalk behandelt wird, sich etwas

Digitized by Google

verändert hat, namentlich wenn er andere Zuckerarten, wie Frucht- oder Traubenzucker, enthält.

Eine Zuckerauflösung, welche nur Spuren von einer andern Zukkerart enthält, färbt sich beim Erhitzen mit Kalkwasser fast augenblicklich. Es ist daher in dem Kalkwasser oder in einer Zuckerkalklösung ein Reagens gegeben, in ungefärbten Zuckerlösungen eine andere Zuckerart nachzuweisen. War in einer alkalischen Lösung hinlänglich Frucht- oder Traubenzucker vorhanden, so verschwindet nach kurzer Zeit die Alkalität vollständig, es ist durch Kohlensäure keine Kalkerde mehr zu fällen.

Wenn man die Lösung eines Gemisches von Trauben- und Fruchtzucker mit einer concentrirten Zuckerkalkauflösung versetzte und eine Flüssigkeit von circa 20° B. davon erhielt, so konnte nach zweistündigem Kochen keine Spur der beiden fremden Zuckerarten nachgewiesen werden, sie hatten sich vollständig zersetzt. Der Rohrzucker des Zuckerkalkes war bei diesem Vorgange unverändert geblieben, vorausgesetzt, dass noch freies Alkali vorhanden war. Die Flüssigkeit hatte sich dabei tief dunkelbraun gefärbt und es haben sich Niederschläge gebildet. Ist nur wenig Alkali vorhanden, so ist auch die Wirkung nicht so intensiv.

Nimmt man nun einen Rübensaft an, in dem neben Rohrzucker noch andere Zuckerarten vor der Behandlung mit Kalk vorhanden sind, so zeigt sich gleich eine andere Erscheinung als in gutem, blos Rohrzucker enthaltendem Safte; der klare Saft wird gefärbt, er wird, je nach dem Zustande des Saftes, gelb, intensiv gelb und röthlichgelb. Die Kalkerde und übrigen freien Alkalien haben sogleich ihre Wirkung auf die anderen Zuckerarten geäussert, gerade so, wie in einer ungefärbten, aber durch Einwirkung von stickstoffhaltigen Substanzen unter Einfluss der Luft bei gewöhnlicher Temperatur veränderten Rohrzuckerlösung. War eine grosse Menge einer anderen Zukkerart vorhanden, so dauert die Einwirkung der Alkalien beim Processe des Abdampfens noch fort und so lange, als noch freies Alkali und durch diese Körper zersetzbare Zuckerarten sich vorfinden.

Daher kommt es auch, dass schlechter Saft, wenn er auch sehr alkalisch war, seine Alkalität beim Abdampfen gänzlich verliert. Diese Erscheinung kommt freilich nicht allein und ausschliesslich auf Rechnung der fremden Zuckerarten, sondern daran haben auch die grösseren Mengen stickstoffhaltiger, weder durch Kochen noch durch Kalk abscheidbarer Materien Antheil, welche schlechter, d. h. veränderter Rübensaft stets in grösserer Menge enthält als unveränderter Saft, und auch die einen Theil des vorhandenen Alkalis bei ihrem Zersezzungsprocesse consumiren. Stark alkalischer Rübensaft wird nach längerem Abdampfen daher auch keine andere Zuckerart durch die Kupferprobe nachweisen lassen, weil diese zerstört wurde durch Einwirkung der Alkalien.

Es geht aus dieser Betrachtung hervor, dass bei Rübensaft und ohne Zweifel auch bei Rohrsaft, welche vor der Behandlung mit Kalk keine anderen Zuckerarten als Rohrzucker enthalten, während der

Digitized by Google

Operationen des Abdampfens, selbst über freiem Feuer und bei einer Temperatur sogar über der des kochenden Wassers, kein Rohrzucker zersetzt wird, vorausgesetzt, dass die Flüssigkeit immer alkalisch war, und dass die färbenden Bestandtheile des abgedampften Saftes von den auflöslichen Zersetzungsproducten der stickstoffhaltigen Materien herrühren. Hat der Rübensaft aber vor der Behandlung mit Kalk andere Zuckerarten enthalten, so wird der abgedampfte Saft neben den vorigen Producten noch die Zersetzungsproducte dieser durch den Einfluss der Alkalien in sich aufnehmen, ohne dass aber auch in diesem Falle Rohrzucker verändert würde. Diese Producte sind grösstentheils auflöslich im Zuckersafte und sehr färbender Natur.

Das Resultat dieser Untersuchungen wäre also kürzlich folgendes:

1. Eine reine Zuckerlösung verändert sich durch Einfluss der atmosphärischen Luft, und zwar um so leichter, je mehr Berührungsflächen derselben dargeboten werden, bei gewöhnlicher Temperatur. Dieser Process wird merklich gesteigert, wenn die Zuckerlösung stickstoffhaltige Körper von der Art enthält, wie sie in den Zuckersäften der Rübe und des Zuckerrohrs vorkommen. Die Veränderung besteht in der Bildung einer neuen Zuckerart, ohne Zweifel Fruchtzucker. Bei Anwesenheit stickstoffhaltiger Körper tritt eine secundäre Veränderung ein in der sogenannten schleimigen Gährung, unter gewissen Umständen kann aber auch weinige und Milchgährung das secundäre Product sein.

2. Eine reine Zuckerlösung zersetzt sich beim Kochen während einer Zeit, welche den Kochoperationen im Grossen gleich kommt, unmerklich, dagegen verändert sich der Zucker unter gleichen Umständen bemerkbar, wenn die Zuckerlösung stickstoffhaltige Substanzen enthält.

3. Die Alkalien (Kalkerde) verändern den Zucker in seiner wässrigen Auflösung nicht, selbst in Temperaturen bis zu 120°. Sie schützen den Zucker vor der Einwirkung der Zersetzungsproducte der stickstoffhaltigen Substanzen in höheren Temperaturen. Unter gewissen Umständen können Alkalien eine Veränderung des Zuckers befördern, und zwar bei Vorhandensein stickstoffhaltiger Körper in Temperaturen, welche den Gährungsprocessen günstig sind.

4. Die stickstoffhaltigen Körper, welche die Rübe enthält, sind geeignet, sowohl bei gewöhnlicher Temperatur als in der Kochhitze den Rohrzucker zu verändern; im erstern Falle treten nach Umständen dieselben Veränderungen ein, wie schon bei 1. angegeben, im zweiten bilden sich durch die Zersetzungsproducte dieser Körper neue Zuckerarten, ohne Zweifel Frucht- und Traubenzucker.

5. Die meisten Salze, besonders aber die Chlorüre der Alkalien und alkalischen Erden, beeinträchtigen die Krystallisation des Rohrzuckers, ohne einen zersetzenden oder verändernden Einfluss auf ihn auszuüben. Die Einwirkung scheint eine rein mechanische zu sein, denn auf eine ähnliche Art wirken die unkrystallisirbaren Zuckerarten.

Digitized by Google

6. Die Einwirkung saurer Körper jedwelcher Art, in Rohrzukkerlösungen Traubenzucker und Fruchtzucker je nach Umständen in verschiedenen Verhältnissen zu bilden, ist nicht näher betrachtet worden, da dieser Einfluss wohl der am genauesten beobachtete ist. *(Journ. für prakt. Chem. XXIX. p. 21—41.)*

Extracta narcotica cum Saccharo und *Moschus cum Sacharo*, nach Gauger.

Die narkotischen Extracte werden häufig, mit Zucker gemischt, in Pulverform verordnet. Das Abreiben derselben mit Zucker hat jedoch seine Schwierigkeiten, indem die weingeistigen Extracte im Allgemeinen sehr stark kleben, und daher, selbst bei der grössten Mühe, die man sich giebt, um sie von den Wänden der dazu gebrauchten Reibschale, so wie von der Pistille abzukratzen, immer noch ein Theil Extract davon an diesen zurückbleibt; diese Schwierigkeit wird noch grösser, sobald dazu stark haftende oder harzige Substanzen als: *Sulphur aurat.*, *Calomel*, *Guajacum* und andere Pulver hinzugesetzt werden. Da nun aber die narkotischen Extracte gewöhnlich in sehr kleinen Dosen angewendet werden, und dem Arzte viel daran gelegen sein muss, dass der Patient genau die verordnete Quantität erhalte, so bereitet G. Gemische aus solchen Extracten und Zucker auf folgende Art, und hält diese stets vorräthig:

6 Unzen eines im Sommer frisch bereiteten weingeistigen Extracts werden, in einer hinlänglich grossen, vorher genau tarirten Reibschale aus Porzellan und Glas, mit ℥i, ℥vi bis ℥ii Alkohol von 95 bis 100 pCt. gelöst und dazu nach und nach, unter Umrühren, 2½ *U.* gepulverter weissester Zucker (beste Raffinade) hinzugesetzt. Nachdem alles gehörig zusammengemischt worden ist, klebt man über die Reibschale ein Blatt Löschpapier und setzt dieselbe, auf einige Stunden, an einen temperirten Ort zum Austrocknen, wägt darauf das Ganze wiederum und setzt so viel neues Zuckerpulver hinzu, als erforderlich ist, damit das ausgetrocknete Gemisch gerade 3 *U.* betrage. — Bei dem Austrocknen des Gemisches aus Extract und Zucker verflüchtigt sich der Alkohol und, zugleich mit ihm, die in dem Extracte zurückgebliebene wässrige Feuchtigkeit und das Gemisch wird um so viel leichter. — Das Präparat wird jetzt gestossen und durch ein feines Haarsieb gesiebt. In 6 Gran des erhaltenen Pulvers befindet sich genau 1 Gran Extract. Dasselbe hält sich an einem trocknen Orte sehr gut, selbst wenn der Luftzutritt nicht davon ausgeschlossen ist. Das auf diese Art mit Zucker gemischte Extract lässt sich sehr leicht und schnell dispensiren und auch mit anderen Substanzen gut zusammenreiben; auch kann es, in gut verschlossenen Gefässen und an einem kühlen Orte, Jahre lang aufbewahrt werden, ohne zu verderben.

Digitized by Google

Der Moschus besitzt zwar nicht die Eigenschaft der weingeistigen Extracte, stark zu kleben, doch fordert das gehörige Mischen desselben mit Zucker, mit dem er gewöhnlich verordnet wird, mehr Zeit, als einem dazu der Zustand des Patienten oder die Ungeduld und Besorgniss seiner Angehörigen zu gestatten pflegen. Ausserdem ist der Arzt nicht selten genöthigt, dem Moschus nur sehr wenig Zucker zusetzen zu lassen, wo der Kranke alsdann, anstatt eines Pulvers, eine teigartige Masse aus der Apotheke erhält.

Aus diesen Gründen bereitet G. ein Gemisch aus Moschus und Zucker auf eine ähnliche Art, wie die *Extracta narcotica cum Saccharo*. Man zerreibt hierzu in einer porzellanenen oder gläsernen Reibschale 1 Unze ausgesuchten Bisam, mit 1 bis 1½ Unzen Alkohol von 95 bis 100 pCt., zu einem gleichförmigen Brei und setzt, unter Umrühren, nach und nach dazu drei Unzen fein gepulverten weissesten Zucker. Das gut gemischte feuchte Pulver wird, wie bei den *Extr. narcot. c. Saccharo* angegeben ist, getrocknet, darauf gewogen, und das, was an dem Gewichte von vier Unzen fehlen sollte, durch neuen Zucker ersetzt. Nachdem das Ganze nochmals gut gemischt worden ist, bewahrt man es in einem wohlverschlossenen Glase auf. Vier Gran dieses Pulvers enthalten genau 1 Gran *Moschus exvesicat.*

Ein solches Pulver lässt sich sehr schnell dispensiren und wird an Genauigkeit jedes *ex tempore* gemischte übertreffen. Ueberdiess ist es eine bekannte Erfahrung, dass sich der Bisam durch Liegen an der Luft verfeinert, ohne schwächer zu werden, während der aus frischen Beuteln herausgenommene oder längere Zeit in feuchtem Zustande aufbewahrte, widerlich und mehr ammoniakalisch riecht; man kann daher annehmen, dass sich derselbe, auf die oben angegebene Art zubereitet, auch in Hinsicht seiner Wirksamkeit verbessert.

Da für ein vorzügliches Zeichen der Güte der tunquinischen Bisambeutel gilt, dass der Inhalt derselben entweder ganz oder grösstentheils aus abgerundeten, glatten oder unregelmässig geformten, dunkelbraunen, fast schwärzlichen, glatten, gewöhnlich glänzenden Klümpchen oder Kügelchen, von der Grösse eines kleinen Stecknadelkopfes bis zu der einer Erbse, besteht, so muss zur Bereitung des *Moschus cum Sacch.* nur ein solcher, d. h. aus den beschriebenen Klümpchen bestehender, von Haaren, Häuten und andern fremdartigen Körpern befreiter Bisam gewählt werden. (*Gauger's Repertorium* 1842. *pag.* 653—655.)

Kleinere Mittheilungen.

Pulvis contra Blattas. Das sicherste Mittel zu Tödtung der Schaben ist die Ausstreuung eines aus 4 Th. Borax, 3 Th. Erbsenmehl u. 2 Th. Zucker bestehenden Pulvers. Man thut wohl, während der Anwendung des Mittels die Esswaaren sorgfältig zu verschliessen. (*Gauger's Repertor.* 1842. *pag.* 655.)

Dr. Neljubin's *Haemostatin.* Die Vorschrift zu diesem früher geheim gehaltenen blutstillenden Mittel ist folgende: 4 Unz. Mutterkorn, 1 Unze

Digitized by Google

Ambra grisea und 1 Unze *Castor. sib.* werden fein gerieben, jedes besonders in ein leinenes Säckchen gethan, dann das Mutterkorn und das Castoreum auf den Siebboden eines Dampfdestillirapparates gebracht, mit einer Schicht Pfeffermünzblätter bedeckt, 3 Drachmen *Bals. de Mecca* und 2 Drachm. *Bals. canad.* darauf gegossen, noch so viel Pfeffermünzblätter zugeschüttet, dass im Ganzen $1^1/_2$ *ℓℓ.* consumirt werden, die Oberfläche eben gestrichen, mit 2 Pfd. Rosmarinblüthen bedeckt und in die Mitte das Säckchen mit der *Ambra* gelegt, worauf man den Apparat schliesst, mit der Vorlage verbindet u. rasch Dampf durchleitet. Das Destillat wird in einer florentiner Flasche gesammelt, welche nahe am Boden eine Oeffnung und in dieser eine gekrümmte Röhre zum Abfluss des Wassers hat. Man destillirt, bis sich kein Oel mehr absondert, d. h. bis 4—5 Pfund Wasser übergegangen sind. Das ätherische Oel wird dann mittels eines Baumwollendochtes abgenommen. Nach dieser Operation entleert man den Destillirapparat, reinigt ihn und destillirt dann aus 14 Unzen Zimmtrinde 5 Pfd. concentrirtes Zimmtwasser. — Das vorhin erhaltene äther. Oel vermischt man mit $^1/_2$ Unze Cajeputöl und 1 Pfd. Alkohol von 90 p. c., und giesst das Gemisch unter stetem Umschütteln in kleinen Portionen in eine 20 Pfund-Flasche, welche 12 Pfd. Flusswasser enthält; zuletzt setzt man unter Umschütteln die 5 Pfund Zimmtwasser zu und filtrirt durch öfter gewechseltes Löschpapier. Die je nach der Beschaffenheit der Materialien und des Löschpapiers mehr oder weniger concentrirte, bald klare, bald opalisirende Flüssigkeit wird in gut verschlossenen Gefässen an dunkelen und kühlen Orten aufbewahrt, doch verändert sie sich auch dann mit der Zeit. Das Gesammtgewicht des Products beträgt 110 Unzen. Inwiefern sich aus dieser Bereitungsart die gerühmten ausserordentlichen Kräfte dieser *Aqua haemostatica a priori* herleiten lassen, überlassen wir Andern zu entscheiden. (*Journ. f. Natur- und Heilkunde der Acad. zu St. Petersb.* 1843. *S.* 147—151.)

Schwefelessigsäure*. Die durch Einwirkung wasserfreier Schwefelsäure auf Essigsäure entstehende Säure ist von Melsens auch isolirt worden. Man erhält sie durch Zersetzung des Bleisalzes mittels Schwefelwasserstoff. Gehörig gereinigt krystallisirt sie dann in seidenartigen Nadeln, welche ausserordentlich hygroskopisch, in W. und Alkohol löslich sind. Die wässrige Lösung fällt Kalk-, Blei- und Silbersalze nicht, mit Chlorbaryum giebt sie bei grosser Concentration eine in vielem W. löslichen Niederschlag. Die Analyse der freien Säure ist schwierig, da sie das Wasser so schnell anzieht.

Der Verf. fand in der	krystallisirten			im Vacuo efflorescirten Säure
C	14,87	14,28	14,48	14,99
H	4,80	4,98	4,15	3,69
S	18,56		18,81	19,77

Einige Salze hat der Verf. früher analysirt und die Säure als zweibasische bezeichnet, so dass also die kryst. Säure = $C_4 H_4 O_5, S_2 O_5, 2 H_2O + 3aq$, die efflorescirte = $C_4 H_4 O_5, S_2 O_5, 2 H_2O + 2aq$, die wasserfreien neutralen Salze = $C_4 H_4 O_5, S_2 O_5 + 2 RO$ sind. Das Atomgewicht der krystall. Säure ist dann = 2089,5, das der efflorescirten = 1977, das der Säure in den Salzen = 1227. Der Verf. hat kürzlich durch Behandlung von Alko-

* Vergl. Centralbl. 1842. S. 882.

Digitized by Google

hol, in welchem schwefelessigs. Silberoxyd suspendirt war, mit Salzsäuregas, ein schwefelessigweinsaures Silberoxyd erhalten, welches = $C_4 H_4 O_3$, $S_2 O_4$, $C_4 H_{10} O + AgO$ ist. — Wenn man die Schwefelessigs. unmittelbar nach ihrer Entstehung in Wasser tropft, so wird sie in Schwefels. und Essigs. zersetzt; erwärmt man aber das Gemenge längere Zeit auf 60—70°, so erleidet es dann von W. und wässrigen Lösungen keine Zersetzung mehr. (*l'Institut No.* 494.)

Anzeiger.

Die Gebühren für die Zeile oder deren Raum sind 2 Ngr. — Alle angezeigten Bücher sind durch **Leopold Voss** in **Leipzig** zu beziehen.

Das

pharmaceutische Institut in Berlin,

welches, während der zehnjährigen Dauer seines Bestehens, mehre hundert junge Männer zu Mitgliedern zählte, hat den Zweck, Pharmaceuten, welche sich ihrer Studien und Prüfung wegen nach Berlin begeben wollen, bei diesem Vorhaben mit Rath und That an die Hand zu gehen, und sich ihrer überhaupt in aller Art anzunehmen. Stellung und Verhältnisse der Mitglieder des Instituts sind dem Standpunkte gebildeter Männer angemessen, und nichts weniger als beschränkend oder lästig, vornämlich beachtenswerth aber ist die Garantie, welche die Einrichtungen des Instituts für ein glückliches Bestehen der Prüfungen gewähren.

Die Bedingungen zur Aufnahme in die Anstalt, welche jederzeit, insbesondere aber Ostern und Michaelis im Jahre erfolgen kann, sind anerkannt billig, und von solcher Art, dass sie selbst für den minder Bemittelten kein Beweggrund sein können, ihn von dem Eintritte in die Anstalt abzuhalten. Auf portofreie Briefe werden sie gern mitgetheilt von dem unterzeichneten Vorsteher des Instituts.

Professor Dr. Lindes.

Bei **Gottlieb Hanse** Söhne in Prag ist so eben erschienen, und durch alle solide Buchhandlungen zu haben:

Gedächtnisstafeln

für die

vegetabilische Rohwaarenkunde

in pharmaceutischer Beziehung.

Mit besonderer Berücksichtigung der k. k. österreichischen und königl. preussischen Landespharmacopöen, nach dem natürlichen Pflanzensysteme geordnet, und zur Vorbereitung auf die Staatsprüfungen bestimmt

von

C. F. CAPAUN,

königlich preussischem approbirtem Apotheker erster Klasse.

gr. 8. geh. Preis 1 Rthr. 10 gGr.

Digitized by Google

Verzeichniss
der neuesten chemischen und pharmaceutischen
Geräthschaften
mit Abbildungen,

welche in der Arznei-Waaren-Handlung

von

Wenzel Batka in Prag

zu haben sind.

gr. 8. geh. 6 gGr. (7½ Ngr.)

Es ist der Nummer 32 des pharmaceutischen Centralblattes ein (unvollkommener) Probedruck beigelegt worden, und ergeht an das betreffende Publicum höfliche Einladung, dem Unterzeichneten den Bedarf durch die zunächst gelegene Buchhandlung wissen zu lassen.

Joh. Ambr. Barth in Leipzig.

Biot's Lehrbuch der Physik für Vier Thaler.

Bei dem Unterzeichneten ist zu haben:

Biot, J. B., Lehrbuch der Experimental-Physik oder Erfahrungs-Naturlehre. Durch Beschluss der Commission für den öffentlichen Unterricht als Lehrbuch in den öffentlichen Lehranstalten Frankreichs eingeführt. Zweite Auflage der deutschen Bearbeitung mit Hinzufügung der neuern und einheimischen Entdeckungen von Prof. **G. Th. Fechner.** Mit Biot's Bildniss und 23 Kupfertafeln. 5 Bde. gr. 8. Leipzig, 1828. 29.

Druckpapier Ladenpreis: 11 Rthl. für 4 Rthl.
Schreibpapier — — —: 14 Rthl. 20 Ngr. für 5 Rthl.

Anerkannt ist es, dass Biot's Lehrbuch in seiner Eigenthümlichkeit der Behandlung, seiner vortrefflichen Methode und seiner Vollständigkeit von keinem der spätern physikalischen Werke übertroffen worden ist; dass diese Vorzüge in höherem Grade noch bei der deutschen Bearbeitung unsers verdienstvollen Fechner Statt finden, welcher besonders der Lehre vom Galvanismus eine ganz neue und bei weitem vollkommnere Gestalt gegeben hat. Wenn also bei der unzweifelhaft ewigen Wahrheit festgestellter physikalischer Sätze, die Fechner'sche Bearbeitung des Biot'schen Lehrbuchs für alle Zeiten eine noch unübertroffene Einleitung in ein umfänglicheres Studium der Physik bleiben wird, an welche sich alle spätern Fortschritte und Entdeckungen mit Leichtigkeit anknüpfen lassen, so glaubt der Unterzeichnete dem ihm vielseitig ausgesprochenen Wunsche einer in den Zeitverhältnissen begründeten Preisermässigung nachkommen zu müssen, um diesem Buche auch für die Zukunft die verdiente grosse Verbreitung zu sichern. Die Preise einzelner Bände bleiben die bisherigen.

Leipzig, den 1. Juli 1843.

Leopold Voss.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Hirschfeld.

Digitized by Google

Pharmaceutisches

Central Blatt.

2. August 1843. № 35.

Redaction: Dr. A. Weinlig.

INHALT. Verwandlung von Talg in Stearin, nach Beetz. — Untersuchung der Essigmutter, *Mycoderma aceti*, von Mulder. — Ueber die Farbstoffe der persischen Beeren, von Robert Kane. — Darstellung des Jodkaliums, nach Barbet Lartigue. — Rectification der Schwefelsäure, nach Gauger. — H. Rose, über die Eisensäure und ihre Zusammensetzung.

KL. MITTH. *Ligustae.*

Verwandlung von Talg in Stearin, nach Beetz.

Folgende Beobachtungen liefern einen interessanten Beitrag zu den Beweisen für die noch neulich durch Liebig dargethane Möglichkeit der Verwandlung flüssiger Fette in feste.

In Gruben, welche lange Zeit unbearbeitet gelegen haben, und deren Bau später wieder aufgenommen ist, finden sich zuweilen Stücke einer weissen, fettglänzenden, im Uebrigen aber kaum fettähnlichen Substanz, die man ihrem Aeusseren nach für Speckstein oder Talk halten könnte. Es sind ohne Zweifel Stücke Talg gewesen, die in dieser Gestalt in die Grubenlampen gethan und durch die Hitze, welche das aus einem Dochte brennende Fett selbst erzeugte, geschmolzen wurden. Zwei Stücke dieser Art wurden dem Verf: zur Untersuchung übergeben.

Die Substanz der ersten Probe ist weiss, nur an der äussersten Oberfläche ein wenig mit Eisenoxyd mechanisch verunreinigt. Sie ist spröde und kann zwischen den Fingern zu Pulver zerrieben werden. In warmem Aether löst sie sich ohne Rückstand, und krystallisirt daraus beim Erkalten; kalter Aether löst sie sehr wenig, vollkommen aber kochender Alkohol, aus dem sie beim Erkalten sich in Flocken absetzt. Durch eine kaustische Lauge wird sie im Kochen vollständig, aber ziemlich schwer verseift. Bei der trocknen Destillation liefert sie Producte, die sich durch ihren intensiven Geruch als glycerinhaltiges Fett zu erkennen geben. Der Schmelzpunkt der Substanz

Digitized by Google

ist 59° C., bei welcher Temperatur sie sich in eine vollkommen wasserhelle Flüssigkeit verwandelt.

Die Analyse ergab:

	I.	II.		
C	76,25	75,78	146	76,21
H	12,45	12,69	286	12,18
O	11,30	11,53	17	11,61
	100,00	100,00		100,00

Diese Zusammensetzung ist dieselbe, wie die von Stearin aus Hammeltalg.

Auch die übrigen Eigenschaften der untersuchten Substanz stimmen mit denen des Stearins überein; der Schmelzpunkt ist sehr nahe derselbe, denn Stearin schmilzt bei 62°.

Eine Portion des Fettes wurde durch kaustisches Natron verseift; die Seife war fest, und aus warmem Wasser abgeschieden bildete sie einen sehr steifen Seifenleim, selbst noch bei bedeutender Verdünnung. Sie wurde durch Chlorwasserstoffsäure zerlegt. Die hierdurch erhaltene fette Säure war ebenfalls fest und zerreiblich, ihr Schmelzpunkt war 60° C. Bei einer angestellten Verbrennung mit Kupferoxyd erhielt man:

C	79,40	70	79,9
H	12,81	134	12,6
O	7,79	5	7,5
	100,00		100,0

Auch in der Löslichkeit verhielt sich diese fette Säure gegen verschiedene Reagentien ganz wie Stearinsäure.

Die Veränderungen, die das zweite Fett erlitten hatte, waren noch complicirter, als die des ersten. In seinem Ansehen unterschied es sich wenig von diesem. Es war weiss, zerreiblich und im Bruche feinkörnig. In kochendem Alkohol und Aether war es nur zum Theil löslich; durch diese Auflösungsmittel wurde deshalb eine Trennung bewirkt. Die Substanz wurde von allen mechanischen Verunreinigungen befreit, und dann sowohl die in ihrer Mitte, als die nach aussen liegenden Theile einer Untersuchung unterworfen. Von den letzteren wurden 0,317 Gr. fein geschabte Substanz mit kochendem Alkohol behandelt, filtrirt und gewaschen. Das Filtrat wurde mit Wasser gefällt, und wog 0,057 Gr. Der Rückstand wurde mit Salzsäure gekocht, wobei sich eine fettige Substanz ausschied, deren Gewicht 0,232 Gr. betrug. Die Flüssigkeit enthielt nur Kalkerde, die als kohlensaure Kalkerde bestimmt 0,044 Gr. wog, was 0,025 Gr. Kalkerde entspricht. Der Schmelzpunkt des in Alkohol löslichen Fettes war 60°, der des durch Chlorwasserstoffsäure abgeschiedenen 58° C. Beide Fette verhielten sich in ihren Reactionen so, dass das erste mit Stearin, das letzte mit Stearinsäure identisch anzusehen ist (wie

Digitized by Google

auch die Analyse bestätigte), so dass das Fett aus 0,057 Gr. Stearin und 0,257 Gr. Stearinkalkseife bestand, oder aus:

17,98	Proc.	Stearin
7,88	„	Kalkerde
73,18	„	Stearinsäure
99,04.		

Das Verhältniss der Kalkerde zur Stearinsäure ist gerade dasselbe, wie in der Stearinkalkseife, die auf künstlichem Wege dargestellt ist; denn 81,06 desselben enthalten 73,20 Stearinsäure und 7,86 Kalkerde.

Von einer Portion des mehr nach innen liegenden Fettes wurden 0,986 Gr. mit kochendem Aether behandelt. Das Aufgelöste wurde eingedampft und im Wasserbade geschmolzen. Sein Gewicht betrug 0,709 Gr., der Rückstand wog 0,277. Er wurde wiederum durch Kochen mit Chlorwasserstoffsäure zersetzt, und lieferte 0,249 Gr. fette Säure und 0,047 Gr. kohlensauren Kalk, was gleichbedeutend ist mit 0,026 Gr. Kalkerde. Berechnet man diess auf 100 Th., und stellt zur Vergleichung eine nach der Formel der Stearinseife berechnete Zusammensetzung der gefundenen Seifenmenge daneben, wobei das Stearin aus dem Verluste bestimmt wird, so ergiebt sich:

	gefunden		berechnet
Kalk	2,64	28,09	2,70
Stearinsäure	25,25		25,39
Stearin	71,90		71,91
	99,79		100,00

Im Innern bestand also die Substanz aus weniger Seife und mehr Stearin. Es ist daher anzunehmen, dass das Fett, nachdem es, wie das zuerst beschriebene, in Stearin übergegangen war, durch benachbarte Kalkschichten einen Verseifungsprocess erlitt, der aber im Innern noch nicht so weit vorschritt, wie in den äusseren Lagen.

Dieser Substanz ganz analog ist das *Adipocire*, von dem Chevreul nachgewiesen hat, dass es aus zum Theil verseiftem Menschenfett besteht. Die Basen sind dort Ammoniak, das aus den gegenwärtigen stickstoffhaltigen Stoffen durch Zersetzung entstanden ist, Talkerde und Kalkerde aus den Knochen.

Was die Verwandlung des Fettes in Stearin betrifft, so weisen manche Erfahrungen, die in Lichtfabriken gemacht sind, auf ganz ähnliche Veränderungen hin. In den Stearinsäurefabriken verarbeitet man gern älteres, wenigstens jähriges Fett, weil es eine reichere Ausbeute liefert. Diess Fett sieht dann gewöhnlich weisser aus, als das frische Talg. — Bricht man ein Stück frisches Hammeltalg auseinander und legt es in einen mässig warmen Raum, so überzieht sich die Bruchfläche bald mit einer öligen Schicht, indem das in grosser Menge vorhandene Elain ausfliesst. Macht man dieselbe Operation mit altem Talg, so behält es auf der Bruchfläche sein mattes Ansehen, weil sich nicht so viel Elain absondert. In einer Seifenfabrik

Digitized by Google

wurde das geschmolzene Talg in einen grossen Kasten gegossen. Aus diesem war durch einen Zufall etwas unter denselben gelaufen und unter demselben bei unvollkommenem Luftzutritte liegen geblieben, bis nach etwa zehn Jahren der Kasten fortgenommen wurde, wo sich denn das Talg in einem sehr harten und spröden Zustande vorfand, so dass es gepulvert werden konnte. In manchen Gegenden legt man zwischen die Brunnenröhren mit Talk getränkte Lappen, um ihre Zusammenfügung luftdicht zu machen. Die Lappen sind nach längerer Zeit hart, besonders an den Theilen, welche dem Einflusse des Wassers ausgesetzt waren. Den Schmelzpunkt eines solchen Fettes fand B. bei 50°, und doch war demselben noch ein flüssiges Fett beigemischt, das durch Zersetzung beim früheren Schmelzen aus dem Talg entstanden war.

Die Veränderung eines Fettes in Stearin kann auf zwei Arten vor sich gehen, indem nämlich entweder das Elain verschwindet, und nur das Stearin zurückbleibt, oder indem sich das Elain in Stearin verwandelt. Es ist unwahrscheinlich, dass das Elain so vollständig aussintern sollte, dass reines Stearin zurückbleibt, da sich beide Stoffe mechanisch doch sehr schwer trennen lassen. Durch Verwesung, d. h. in Gasform, kann das Elain auch nicht gut fortgegangen sein; denn diese Verwesung müsste ohne Luftzutritt vor sich gegangen sein; auch würde gewiss ein solcher Process das Stearin nicht unberührt gelassen, sondern das ganze Fett in der langen Zeit zerstört haben, wenn auch das Stearin schwerer angreifbar ist als das Elain.

Die Verwandlung des Elains in Stearin aber ist um so wahrscheinlicher vorgegangen, als die hierzu, der chemischen Zusammensetzung nach, nothwendigen Bedingungen in der That in allen angeführten Fällen erfüllt sind. Hammeltalg enthält auf 100 Th. Kohlenstoff 14,81 Wasserstoff und 11,76 Sauerstoff; Stearin auf dieselbe Quantität Kohlenstoff 16,02 Wasserstoff, 15,14 Sauerstoff, so dass die Veränderung in einer Aufnahme von 1,21 Wasserstoff und 3,38 Sauerstoff, den Elementen des Wassers, besteht, aber mit zu wenig Sauerstoff, als zur Wasserbildung nothwendig wäre. Diess kann man wohl am besten so ansehen, dass das Fett Wasser aufgenommen hat und dafür Kohlensäure fortgegangen ist. Zu diesem Processe ist Wasser nothwendig, der Zutritt der Luft aber nicht, ja er ist sogar hindernd, weil bei gehörigem Luftzutritte der Process der Fäulniss im Fette eintritt. *(Pogg. Annal. LIX. p.* 111—120.*)*

Untersuchung der Essigmutter, *Mycoderma aceti*, von Mulder.

Dass die Entstehung von Organen aus nicht organisirter Substanz auch auf einem Stoffwechsel beruhen müsse, ist an sich klar. Untersuchungen zu Aufklärung dieses Punktes müssen jedenfalls von den

Digitized by Google

einfachsten Fällen ausgehen. Ein solcher Fall ist die Bildung der sogenannten Essigmutter, eine in dem Essig und in der That rein auf Kosten der Bestandtheile des Essigs entstehende Pflanze. Diese Schimmelpflanze gehört zur Gattung *Mycoderma* Pers. oder *Hygrocrocis* Ag.; sie lässt sich mit Recht als eine der einfachsten pflanzenartigen Bildungen betrachten; sie gehört eher den Pilzen als den Algen an. Träger mit kugelförmigen Sporidien wurden an dieser, im Essig wachsenden Art (*Mycoderma vini* und *Mycoderma cerevisiae*, die wahrscheinlich eine Art ausmachen) niemals wahrgenommen. Sie entsteht nicht in Holzessig, sondern immer in Weinessig, Bieressig und auch in unvermengtem Essig, so dass dadurch ganze Fässer voll in Wasser übergehen; man findet sie auch sehr häufig in Essig, worin man organische Substanzen aufbewahrt. Diese Substanzen tragen indessen nichts zur Entwickelung der Schimmelpflanze bei; sie befördern nur das Entstehen eines Keims derselben, einer Zelle, die sich von der Masse abscheidet und nun als Keim aus den Elementen der Essigsäure eine Pflanze bildet. Aus Weinessig, worin ganz verschiedene Substanzen bewahrt wurden, oder worin nichts aufbewahrt war, entwickelt sich vollkommen die nämliche Art von Mycoderma, dasselbe organisirte Gebilde, dieselbe Schimmelpflanze, von gleicher Form und gleicher chemischer Zusammensetzung.

Die Hauptbestandtheile des Weinessigs sind Essigsäure, $C_4H_6O_3$, und Wasser. Diese halten noch einige Salze, eine geringe Menge Zucker, Gummi und Extractivstoffe und vor allem etwas Protein aufgelöst, was von dem in Essigsäure löslichen Eiweiss der Trauben herrührt. In Essig, worin Pflanzenstoffe, wie Gurken, Weichselkirschen u. s. w. aufbewahrt werden, kann die Quantität des letzteren, des Proteins, aus den Pflanzentheilen noch zunehmen, dass diess aber nicht nothwendig dazu ist, ergiebt sich aus dem Entstehen der Essigmutter in unvermengtem Wein- oder Bieressig. Die Nahrungsstoffe dieser Schimmelpflanze sind also $C_4\ H_6\ O_3$, H_2O und $C_{40}\ H_{62}\ N_{10}\ O_{12}$.

Man findet nun in der That die Bestandtheile davon, in einer einfachen Weise gruppirt, in der Pflanze vor, während sowohl Protein wie Essigsäure aus der Flüssigkeit verschwinden; die Pflanze enthält ferner nichts anderes und die Umsetzung von Essigsäure und Protein in eine Pflanze ist demnach auf chemischem Wege zu verfolgen.

Es ist nicht minder merkwürdig, dass die Pflanze immer dieselbe chemische Zusammensetzung hat und also die Organisation ein gewisses Verhältniss von Essigsäure und Protein erheischt, von denen letzteres unverändert bleibt, erstere aber unter Aufnahme von Wasser den Zellenstoff bildet. Das neue Product der Essigsäure verbindet sich in atomistischen Verhältnissen mit dem Protein; die Organisation verlangt demnach chemische Verhältnisse, eben so gut, als die Bildung von Gyps aus Kalk und Schwefelsäure.

Die von M. untersuchte Schimmelpflanze war aus Essig genommen, worin man Pflanzenstoffe aufbewahrte. Der Essig war, obwohl immer Weinessig, von ganz verschiedenem Ursprunge; in I. waren Johannisbeeren, in II. Gurken, in III. kleinere Gurken aufbewahrt

Digitized by Google

worden. Letztere entstand sehr schnell; die ersten Spuren davon wurden 5 Tage nach dem Einlegen der Früchte in den Essig bemerkt; nach dem Wegnehmen der ersten Haut bildete sich in einer Woche eine zweite, und so während 5 folgenden Wochen immer eine neue, während der Topf gut verschlossen war. Die Stärke der Essigsäure nahm mehr und mehr ab, bis endlich nur Wasser zurückblieb. Alle diese Häute hatten gleiche Eigenschaften.

Die untersuchte Art der Mycoderma war immer eine lederartige, mehr oder weniger elastische, von Essig durchdrungene weisse Haut, ausser der in dem Essig der Johannisbeeren, welche röthlich war. Durch Kneten und Pressen der zerschnittenen Haut unter Wasser wurde sie vollkommen weiss und rein. Beim Trocknen zieht sie sich zusammen und bildet ein geruch- und geschmackloses Häutchen. Weder Wasser noch Alkohol nehmen beim Kochen etwas daraus auf. Beim Verbrennen giebt sie nicht die geringste Spur Asche. Bei der trockenen Destillation bleibt viel Kohle zurück, indem eine saure Flüssigkeit übergeht, aus der durch Kali Ammoniak entwickelt wird.

Bei gewöhnlicher Temperatur wird sie von concentrirter Schwefelsäure nicht verändert; durch Erwärmen wird sie erst roth, dann unter Zersetzung der Schwefelsäure braun und schwarz gefärbt. Starke Salpetersäure färbt sie etwas gelb; beim Erhitzen löst sie sich nur sehr langsam darin auf. Salzsäure ist ohne merkbare Einwirkung. Starke Essigsäure löst in der Siedhitze etwas Protein daraus auf, welches durch Blutlaugensalz nachgewiesen werden kann. Mit starker Kalilauge entwickelt sich Ammoniak, verdünnte löst etwas Protein auf, das durch eine Säure wieder daraus gefällt werden kann. Durch lange Digestion mit Kali und starkes Auskochen mit Essigsäurehydrat lässt sich alles Protein ausziehen, während reine Cellulose bleibt.

Im gut durch Wasser und Alkohol gereinigten Zustande verliert sie von 120—135° nichts mehr an Gewicht; die Analyse der drei verschiedenen, oben genannten Arten gab:

	I.	II.	III.	At.	berechnet.
C	46,75	46,89	46,89	136	46,60
H	6,51	6,52	6,50	230	6,40
N	„	„	3,87	10	3,96
O	„	„	42,74	96	43,00

Man kann durch Kali alles Protein ausziehen; was zurückbleibt, ist Cellulose, Zellenstoff, die mit keinem anderen Körper verbunden ist. Dieser von Payen untersuchte Zellenstoff hat, wie sich bei Wiederholung seiner Versuche ergeben hat, die Formel $C_{24} H_{12} O_{24}$, oder die Formel des Inulins in seiner löslichen Modification. Die Mycoderma kann nun, sofern sie aus Zellenstoff und Protein besteht, als ganze Pflanze in einer Formel ausgedrückt werden. Die obige Formel entspricht 1 Aeq. Protein und 4 Aeq. Cellulose:

1 Aeq. Protein	C	40	H	62	N	10	O 12
4 Aeq. Cellulose		96		168		„	84
		136		230		10	96

Digitized by Google

Verfolgen wir nun die Bildungsweise der Pflanze aus dem Essig, so ist vorerst zu bemerken, dass das Protein, in dem Essig als Eiweiss der Trauben vorhanden, aus dem aufgelösten Zustande in einen festen übergeht, indem es dabei eine organische Form annimmt. Bei Anwendung von Holzessig muss das Protein von den Pflanzentheilen, welche man darin aufbewahrt, geliefert werden; wie aber oben erwähnt wurde, so erzeugt reiner Weinessig ebenfalls Essigmutter. Die Cellulose kann also nur aus der Essigsäure entstanden sein; in der That ist auch $6\ C_4\ H_6\ O_3 + 3\ H_2O = C_{24}\ H_{42}\ O_{21}$. Dieses Zurücktreten der Essigsäure in die organisirte Form ist jedenfalls ein sehr merkwürdiges, auch in sofern, als es zu beweisen scheint, dass die den Pflanzen zur Nahrung dienenden Substanzen nicht nothwendig vorher völlig in Wasser, Kohlensäure und Ammoniak zerfallen müssen. *(Annal. der Chem. und Pharm. XLVI. p.* 207—215.)

Ueber die Farbstoffe der persischen Beeren, von Robert Kane.

Bekanntlich kommen die Beeren der ***Rhamnus tinctoria*** aus der Levante und Südfrankreich als gelber Farbstoff zu uns. Ihr Ansehen ist sehr verschieden, theils sind sie grösser, voller, olivengrünlich (wahrscheinlich vor völliger Reife gepflückt), theils kleiner, dunkelbraun und zusammengeschrumpft, wahrscheinlich von zu starkem Trocknen oder Ueberreife. Beide Arten der Beeren enthalten indessen wesentlich verschiedene Farbstoffe. Die unreifen Beeren geben nur sehr wenig an Wasser ab, an Aether dagegen eine grosse Menge goldgelben Chrysorhamnins. Die dunkeln Beeren dagegen enthalten wenig in Aether lösliches, dagegen das in Wasser lösliche olivengelbe Xanthorhamnin. Kocht man die unreifen Beeren mit W. und trocknet sie, so enthalten sie dann ebenfalls Xanthorhamnin und nur noch Spuren von Chrysorhamnin.

Das Chrysorhamnin ist goldgelb, krystallinisch und kann in sternförmig gruppirten seidenglänzenden Nädelchen erhalten werden. Es löst sich sehr wenig in heissem Wasser und wird durch Kochen in Xanthorhamnin verwandelt. In Alkohol löst es sich, kann aber ebenfalls aus dieser Lösung durch Verdampfen nicht unverändert erhalten werden. Dagegen löst es sich in Aether reichlich, und krystallisirt aus dieser Lösung leicht. Es reagirt nicht sauer, löst sich aber, wahrscheinlich nicht ohne Veränderung, in Alkalien auf. Bei 100° getrocknet besteht es aus:

C	58,23	57,81	23 =	1725,0	58,23
H	4,77	4,64	22 =	137,5	4,64
O	37,00	37,55	11 =	1100,0	37,13
	100,00	100,00		2962,5	100,00

Digitized by Google

Fällt man Bleizuckerlösung durch alkoholische Chrysorhamninlösung, so fällt ein reichlicher gelber Niederschlag, welcher bei 100° folgende Zusammensetzung hat:

C	29,62	23	1725,0	29,98
H	2,19	22	137,5	2,39
O	19,59	11	1100,0	19,11
PbO	48,60	2	2789,0	48,52
	100,00		5751,5	100,00

Durch Bleiessig entsteht eine Verbindung $= C_{23} H_{22} O_{11} + 3\,PbO$.

Das Chrysorhamnin befindet sich in den Beeren als halbdurchsichtiger, harzglänzender Ueberzug der Zellenwände.

Xanthorhamnin entsteht wie gesagt, wenn man Chrysorhamnin unter Luftzutritt mit Wasser kocht. Es löst sich im W. mit olivengelber Farbe auf und bleibt beim Verdampfen als dunkle extractartige, in Aether unlösliche, in Alkohol und Wasser leichtlösliche Masse zurück. Stellt man das X. unmittelbar aus den Beeren dar, so bleibt es durch eine gummiartige Substanz verunreinigt. Es ist sehr schwer, zu bestimmen, wenn eigentlich das X. wasserfrei wird. Ueber Schwefelsäure im Vacuo wird es scheinbar ganz trocken und kann pulverisirt werden. Erhitzt man es aber dann, so schmilzt es unter 100° und giebt fortwährend Wasser ab, bis es sich bei 175° zu zersetzen anfängt. Beim Erkalten erscheint es wieder ganz trokken und kann pulverisirt werden. Die angestellten Analysen gaben folgende Resultate:

Im Vacuo getrocknet.

C	34,74	23	1725,0	34,78
H	6,93	54	337,5	6,80
O	58,33	29	2900,0	58,42
	100,00		4962,5	100,00

Bei 100° getrocknet.

C	49,97	23	1725,0	50,92
H	5,18	26	162,5	4,80
O	44,85	15	1500,0	44,28
	100,00		3387,5	100,00

Bei 160° getrocknet.

C	52,55	23	1725,0	52,67
H	5,15	24	150,0	4,58
O	42,30	14	1400,0	42,75
	100,00		3275,0	100,00

Durch neutrales essigsaures Blei wird aus Xanthorhamninlösung eine zweifachbasische, durch bas. essigsaures Blei eine dreifachbasische Verbindung gefällt, es ist aber schwer, die eine ganz frei von der andern zu erhalten. Die Analysen beider gaben folgende Resultate:

Digitized by Google

Zweifach basische Verbindung bei 100°.

C	26,58	23 =	1725,0	26,93
H	2,86	30 =	187,5	2,93
O	25,97	17 =	1700,0	26,54
PbO	45,36	2 =	2789,0	43,60
	100,00		6401,5	100,00

Dreifach basische Verbindung bei 100°.

C	21,89	22,07	23 = 1725,0	21,20
H	3,06	2,82	36 = 225,0	2,76
O	23,75	23,73	20 = 2000,0	24,57
PbO	52,30	51,38	3 = 4183,5	51,47
	100,00	100,00	8133,5	100,00

Es ist also wohl das trockne Xanthorhamnin = C_{23} H_{24} O_{14} (oder vielleicht C_{23} H_{22} O_{13} + H_2O, in welchem Falle das Xanthorhamnin ein reines Oxydationsproduct des Chrysorhamnins wäre), bei 100° enthält es noch 1, im Vacuo noch 15 Aeq. Wasser. Die zweifach-basische Bleiverbindung enthält 3, die dreifach-basische 6 Wasseräquivalente. (*The Lond. Edinb. and Dubl. phil. Magaz.* 1843. *July pag.* 3—6.)

Darstellung des Jodkaliums, nach Barbet Lartigue.

Unter allen Methoden der Darstellung des Jodkaliums zieht der Verf. die Sättigung des kohlensauren Kalis mit Jodwasserstoffsäure vor; um aber dem aus der besondern Bereitung der Jodwasserstoffsäure hergeleiteten Einwurfe zu begegnen, hat er die Methode folgendergestalt abgeändert:

Kohlensaures Kali, dargestellt durch Verpuffung von 2 Theilen *Cremor tartari* mit 1 Th. Salpeter, wird in W. gelöst, so dass die Lösung 20—25° B. zeigt; die Lösung wird in ein Glas mit weiter Mündung gebracht und mit ziemlich dem doppelten Gewichte des trocknen kohlensauren Kalis an Jod angerührt. Das Gefäss wird über einigen Kohlen erwärmt und nun ein Strom Schwefelwasserstoffgas so hineingeleitet, dass er das Jod trifft. Sogleich tritt Reaction ein, es entwickelt sich Kohlensäure, das Jod verschwindet allmälig und zuletzt entfärbt sich die Flüssigkeit; das Erwärmen kann später ganz wegfallen, wenn der Process einmal eingeleitet ist. Es genügt dann öfteres Umrühren mit einem Glasstabe. Das Reactionspapier giebt leicht an, ob man noch etwas Jod oder kohlens. Kali zusetzen muss. — Ist die Reaction beendet und die Flüssigkeit neutral, so kocht man die Lösung in einer Porcellanschale einige Minuten lang, filtrirt kochend, dampft das Filtrat bis zur Salzhaut ein und stellt es dann in heisse Asche. Am andern Tage lässt man die Jodkaliumkrystalle auf

Digitized by Google

einem Trichter abtropfen und trocknet sie dann, ohne vorher zu glühen. — Durch weiteres Abdampfen giebt die erste Mutterlauge noch eine eben so schöne Krystallisation. Die zweite Mutterlauge, welche gelblich gefärbt ist, muss zur Trockniss verdampft, der Rückstand ¼ Stunde lang in einer kleinen Retorte zum Rothglühen erhitzt, dann wieder in Wasser aufgelöst, die abgeschiedene Kohle abfiltrirt und das Filtrat zur Krystallisation abgeraucht werden.

Die Ausbeute bemerkt der Verf. nicht. Er spricht sich übrigens dahin aus, dass der Apotheker das Jodkalium stets selbst bereiten solle, weil es im Handel zu häufig mit Chlornatrium verfälscht werde. *(J. de médicine de Bordeaux* 1843. *Janv. p.* 26—31.*)*

Rectification der Schwefelsäure nach Gauger.

Der Verf. verfährt bei Rectification der Schwefelsäure folgendermaassen:

Eine gläserne Retorte, die nicht höher als breit ist und einen weiten, etwas lang ausgezogenen Hals hat, wird, höchstens bis zur Hälfte, mit käuflicher, conc., sogenannter englischer Schwefelsäure gefüllt und in eine Kapelle gesetzt, in welcher sich eine 1 Zoll hohe Lage fein gesiebter Asche befindet. Darauf neigt man den Hals der Retorte so stark wie möglich und verbindet denselben mit einer ziemlich geräumigen Vorlage, nachdem auf der Stelle, wo ihn die Vorlage berührt, ein dünner Streifen gewalztes Kautschuk herumgelegt worden ist. Um zu verhindern, dass während der Destillation Staub oder dergl. das Uebergehende verunreinige, kann man noch ein Stück Papier über die Fugen zwischen Retorte und Vorlage legen und umbinden; alsdann wird die Kapelle mit gesiebter Asche gefüllt und auch die Retorte von oben, 2 bis 3 Zoll hoch, damit bedeckt. Es ist zweckmässig, eine tiefe, aber nicht breite Kapelle zu wählen, damit die Wärme nicht nur von unten, sondern gleichmässig von allen Seiten auf die Säure einwirke. Bei einer solchen Vorrichtung ist die Anwendung von Platindraht, welcher mehrfach gewunden und, so viel als möglich, gleichförmig in der Säure vertheilt werden soll, entbehrlich, da er nur dazu dient, als guter Wärmeleiter die von unten zuströmende Hitze gleichmässig durch die ganze Flüssigkeit zu vertheilen. Durch gröblich gestossenes Glas, das ebenfalls als Zusatz zur Säure vorgeschlagen worden ist, um das Spritzen derselben in der Retorte zu verhüten, wird dieser Zweck noch viel weniger vollkommen erreicht. Nachdem alles so vorgerichtet ist, erhitzt man die Kapelle nach und nach bis zum Sieden der Säure, und unterhält diess bis zur Beendigung der Destillation; während derselben muss die Vorlage, im Winter durch Schnee, im Sommer durch fein zerstossenes Eis, stets kalt erhalten werden. Sollte der Retortenhals sich dabei einmal mit weissen Dämpfen füllen, so ist das Feuer unter der Kapelle etwas zu mässigen. Sobald etwa der zehnte Theil der Säure

Digitized by Google

übergegangen ist, entleert man die Vorlage, spült sie mit Wasser aus und setzt dieselbe darauf wieder, wie oben angezeigt worden ist, vor, oder man vertauscht sie mit einer in Bereitschaft gehaltenen andern. Bei gehörig regiertem Feuer kann man wenigstens 6 Unzen Säure in einer Stunde überdestilliren. Von $8\frac{1}{2}$ *Ü.* einmal in Arbeit genommener Säure wurden, innerhalb 10 Stunden, 1 *Ü. Acid. sulph. cum Acid. sulphuroso*, welches zuerst übergegangen war, u. 7 *Ü.* $5\frac{1}{2}$ Unz. *Acid. sulphur. depur.* erhalten. Der Rückstand in der Retorte war fast trocken. (*Gauger's Repertorium* 1842. *pag.* 651—653.)

H. Rose, über die Eisensäure und ihre Zusammensetzung.

Bekanntlich hat Frémy die Zusammensetzung der Eisensäure = Fe O, angegeben, ohne die Versuche selbst anzuführen. Nicht nur die Aehnlichkeit der Farbe in den Auflösungen des eisensauren und des übermangansauren Kalis, sondern auch der Umstand, dass oft durch freiwillige Zersetzung einer Auflösung von eisensaurem Kali unter Absonderung von Eisenoxyd eine grüne Flüssigkeit erhalten wird, machte die Vermuthung rege, dass die Eisens. eine der Uebermangans. analoge Zusammensetzung haben könnte, u. bei ihrer Zersetzung erst eine der Mangansäure ähnliche grüne Auflösung bilde, ehe sie völlig in Eisenoxyd verwandelt würde.

Wird das eisensaure Kali nach Frémy dargestellt, so enthält die Auflösung fremde Salze, durch deren Gegenwart die Bestimmung des Sauerstoffgehalts der Säure sehr erschwert wird. Das eisensaure Kali lässt sich besonders leicht darstellen, wenn man in einer concentrirten Auflösung von Kalihydrat Eisenoxydhydrat suspendirt erhält, und durch das Gemenge Chlorgas leitet. Man muss hierbei vermeiden, ein Uebermaass des Gases anzuwenden, weil hierdurch die gebildete Eisensäure zerstört wird. (Vergl. Wackenroder, Centralbl. 1843 p. 180.)

Am reinsten von fremden Salzen erhält man unstreitig das eisensaure Kali, wenn man dasselbe vermittelst des galvanischen Stroms nach Poggendorff darstellt.

Poggendorff giebt an, dass die durch den galvanischen Strom gebildete Auflösung des eisensauren Kalis schon nach einer halben Stunde zersetzt werde, selbst dann auch, wenn die Eisenplatte mit dem Platin noch zur Kette geschlossen ist. Diess ist nur richtig, wenn die Kalilösung so verdünnt ist, wie sie Poggendorff anwandte. Wendet man eine möglichst concentrirte Kalilauge an und lässt den galvanischen Strom nicht zu kurze Zeit wirken, so erhält man eine tief dunkel gefärbte Auflösung von eisensaurem Kali, die zwar schon nach einiger Zeit Eisenoxyd fallen lässt, aber sich bei niedriger Temperatur Monate hindurch tief dunkelroth gefärbt erhält, und zwar weit längere Zeit als die Auflösung, welche vermittelst Kalilösung, Eisenoxydhydrat und Chlorgas bereitet worden ist.

Digitized by Google

Rose bediente sich zur Darstellung der Auflösung einer Grove'schen Säule von sechs Elementen aus Platinblech und amalgamirtem Zink, ersteres in Salpetersäure, letzteres in verdünnte Schwefelsäure getaucht. Zum positiven Pol wurde eine Platte von englischem Roheisen genommen, zum negativen Pol theils ebenfalls eine Eisenplatte, oder besser eine Platinplatte. Beide Pole wurden in zwei möglichst concentrirte Kaliauflösungen gesenkt, die von einander durch einen Thoncylinder getrennt waren. Gewöhnlich wurde die negative Polplatte in den Thoncylinder gesenkt, die positive Platte ausserhalb desselben in ein Becherglas, um dasselbe vermittels Eis in einer niedrigen Temperatur erhalten zu können.

Die mit dem positiven Pole verbundene Kalilösung fing sogleich an roth zu werden, als die Säule geschlossen wurde; die Farbe der Lösung wurde endlich so dunkelroth, dass sie undurchsichtig erschien. Man liess die Säule 24 Stunden hindurch wirken, wodurch eine zur Analyse hinreichende Menge von Eisensäure erzeugt wurde, ohne dass sich in dieser Zeit Eisenoxyd absetzte. Diess war aber der Fall, wenn die Säule längere Zeit, 48 Stunden, auf die Kalilösung wirkte.

Ausser der Entstehung von Eisensäure am positiven Pol entwikkelte sich an demselben, wie auch Poggendorff diess schon bemerkt hat, Sauerstoffgas, doch fast nur im Anfange der Einwirkung. Bei langer Einwirkung der Säule hatten sich kleine mikroskopische Krystalle von eisensaurem Kali auf die Eisenplatte abgesetzt. An der negativen Platinplatte schlug sich metallisches Eisen nieder, doch in geringer Menge, um so mehr, je poröser der Thoncylinder war.

Die erhaltene Auflösung des eisensauren Kalis ist von einer sehr tief rothen Farbe. Dieselbe ist von einer andern Nüance, als die der Auflösung des übermangansauren Kalis. Sie hat Aehnlichkeit mit der eines sehr dunkelrothen Weines oder Kirschsaftes. Sie enthält einen bedeutenden Ueberschuss von freiem Kali. In diesem erhält sich das eisensaure Kali am längsten unzersetzt; durch Verdünnung mit irgend einer andern Salzauflösung erfolgt früher eine Ausscheidung von Eisenoxyd. Mit vielem Wasser verdünnt, verschwindet die rothe Farbe sehr bald; es scheidet sich Eisenoxyd aus, das indessen sehr lange suspendirt bleibt und sich erst nach langer Zeit absetzt. — Verdünnt man eine Auflösung von übermangansaurem Kali mit Wasser, so erhält sich die rothe Farbe derselben sehr lange. Ueberhaupt ist letztere von einer bei weitem grösseren Beständigkeit als die des eisensauren Kalis.

Am langsamsten erfolgt die Zersetzung des eisensauren Kalis durch Verdünnung mit concentrirten Auflösungen von Chlorkalium, schwefelsaurem Kali — und Natron, einfach und doppelt kohlensaurem Kali — und Natron, salpetersaurem Kali — und Natron, Borax. Bei Verdünnung mit einer concentrirten Auflösung von Chlornatrium erfolgt, obgleich immer nur sehr allmälig, die Ausscheidung von Eisenoxyd früher, als wenn statt derselben concentrirte Chlorkaliumauflösung angewandt wird. Eine mit Chlorkaliumauflösung verdünnte Auflösung von eisensaurem Kali kann sogar, ohne sich sogleich zu ent-

Digitized by Google

färben, durch Papier filtrirt werden; sie entfärbt sich aber früher als eine andere nicht filtrirte.

Liess man die Auflösung so lange stehen, bis sich alles Eisenoxyd abgesetzt hatte, so färbte sich die Flüssigkeit grün, ehe sie sich gänzlich entfärbte. Diess erfolgte schneller, wenn die Auflösung mit etwas Wasser verdünnt wurde. Als man indessen die Ursache der grünen Farbe näher untersuchte, fand sich, dass dieselbe von einer sehr geringen Menge mangansauren Kalis herrührte. Durch einen sehr geringen Mangangehalt im Eisen hatte sich dasselbe neben dem eisensauren Kali gebildet.

Poggendorff hat schon bemerkt, dass, wenn statt des Eisens Mangansuperoxyd zum positiven Pol angewandt wird, man in der That grünes mangansaures, und nicht rothes übermangansaures Kali erhält.

Die Auflösung des eisensauren Kalis, wenn sie concentrirt ist, kann gekocht werden, ohne ihre Farbe zu verlieren. Es scheidet sich freilich nach dem Kochen das Eisenoxyd weit früher aus ihr ab, als wenn die Auflösung in der Kälte aufbewahrt wird. Ist sie indessen mit selbst nur wenigem Wasser verdünnt, so wird sie durch Kochen sogleich, wie schon Frémy, Poggendorff und Andere bemerkt haben, zersetzt, und Eisenoxyd aus derselben abgeschieden. Auch Auflösungen von Chlorammonium und anderen ammoniakalischen Salzen bringen eine plötzliche Entfärbung und Abscheidung von Eisenoxyd hervor, unstreitig aber wohl nur durch das Freiwerden von Ammoniak, das die Eisensäure sogleich reducirt.

Wird die Auflösung des eisensauren Kalis mit einer Säure jeglicher Art übersättigt, so wird die Eisensäure sogleich zersetzt. Diess geschieht auch durch solche Säuren, welche die rothe Farbe einer Auflösung vom übermangansauren Kali nicht zerstören, wie Salpetersäure, Schwefelsäure u. s. w. Wird schweflige Säure zur Auflösung des eisensauren Kalis geleitet, so reducirt sich die Säure sogleich zu Eisenoxyd, während Schwefelsäure gebildet wird.

Concentrirte wässrige Auflösungen von einigen Salzen organischer Säuren zersetzen die rothe Auflösung des eisensauren Kalis sogleich, während sie in andern sich lange unzersetzt erhält. Organische Säuren, die sonst in ihren Eigenschaften sehr ähnlich sind, zeigen oft ein verschiedenes Verhalten gegen die Eisensäure. Am schnellsten wird die Auflösung des eisensauren Kalis durch Auflösungen von weinsteinsauren und traubensauren Alkalien zersetzt. Eisenoxyd wird durch die Zersetzung nicht abgeschieden. Auch äpfelsaure Alkalien verhalten sich ähnlich. Dagegen bewirkt citronensaures Alkali keine schnelle Zersetzung, sondern nur eine sehr allmälige, wie die Auflösungen unorganischer alkalischer Salze. Dabei wird Eisenoxyd ausgeschieden; es wird also die Citronensäure durch Oxydation wahrscheinlich in eine flüchtige organische Säure verwandelt, welche die Fällung des Eisenoxyds durch Alkalien nicht verhindert*. Oxalsaures, essigsaures,

* Citronensäure in einem Ueberschusse von Kalilauge aufgelöst, lässt auch die rothe Auflösung des übermangansauren Kalis lange unverändert; all-

Digitized by Google

ameisensaures und benzoësaures Kali bewirken, unter Abscheidung von Eisenoxyd, nur eine sehr allmälige Zersetzung des eisensauren Kalis, wie die Auflösung der unorganischen alkalischen Salze. Am längsten erhält sich das eisensaure Kali in einer Auflösung von bernsteinsaurem Kali unzersetzt. Zuckerauflösung, so wie Eiweiss bewirken ohne Eisenoxydabscheidung eine schnelle Zersetzung. Dasselbe geschieht auch bei Anwendung von Alkohol, aber unter Eisenoxydabsonderung. Derselbe scheint sich in Aldehyd oder in eine aldehydähnliche Sub stanz zu verwandeln.

Leitet man durch eine concentrirte Auflösung von eisensaurem Kali mit Ueberschuss an Kali Schwefelwasserstoffgas, so erhält man eine schwarze Masse. Verdünnt man etwas davon mit vielem Wasser, so erhält man eine tief grün gefärbte Flüssigkeit, die auch bei sehr starker Verdünnung noch sehr deutlich grün erscheint. Die grünen Auflösungen kann man sehr lange, auch beim Zutritte der Luft, aufbewahren, ohne dass sie sich zersetzen. Ist die grüne Auflösung concentrirt, so wird sie durch anhaltendes Kochen zersetzt; es setzt sich dadurch Schwefeleisen ab. Ist sie hingegen verdünnt, so wird sie durchs Kochen nicht verändert; ihre grüne Farbe verwandelt sich in eine braune, aber beim vollständigen Erkalten wird die Auflösung grün wie zuvor.

Es bildet sich durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf eisensaures Kali offenbar ein Schwefelsalz, aus Schwefelkalium und einem Schwefeleisen bestehend, das vielleicht der Eisensäure analog zusammengesetzt ist. — Jedem Chemiker, der sich mit analytischen Untersuchungen beschäftigt, wird es bekannt sein, dass bei Abscheidung von Schwefeleisen vermittelst eines Schwefelammoniums, welches stark gelb gefärbt ist, und viel von einer höheren Schwefelungsstufe enthält, oft eine grüne Auflösung erhalten wird, aus welcher schwer schwarzes Schwefeleisen durch längere Digestion abgeschieden werden kann. Es ist diess besonders der Fall, wenn Weinsteinsäure oder andere organische Substanzen in der Flüssigkeit aufgelöst waren. Diese grüne Auflösung hat Aehnlichkeit mit der, welche auf die beschriebene Weise aus eisensaurem Kali erhalten werden kann.

Um die Zusammensetzung der Eisensäure zu ermitteln, schien der Weg der passendste, aus der Auflösung des Kalisalzes durch schweflige Säure Eisenoxyd abzuscheiden, darauf die Menge desselben, so wie die der gebildeten Schwefelsäure, zu bestimmen.

Man liess den galvanischen Strom 24 Stunden hindurch auf die Kalilösung wirken, während dieselbe durch Eis kalt erhalten wurde. Die Auflösung des eisensauren Kalis wurde darauf schnell durch grobgestossenes Glas filtrirt, wodurch alles Eisenoxyd, das sich ausge-

mälig geht sie in eine grüne von mangansaurem Kali über, die sich aber sehr lange erhält, während Weinsteinsäure und Traubensäure, in einem Ueberschusse von Kali aufgelöst, schnell eine vollkommene Zersetzung des übermangansauren Kalis bewirken, indem sie zuerst dasselbe schnell vorübergehend grün färben.

Digitized by Google

schieden haben konnte, getrennt wurde, wenn die Menge desselben nicht zu bedeutend war. Die filtrirte Auflösung wurde beim Ausschluss der Luft mit schwefligs. Gas behandelt, bis alle Eisensäure zu Eisenoxyd vollkommen reducirt worden war, sodann bis zum Kochen erhitzt und beim Ausschlusse der Luft filtrirt. Das schnell ausgesüsste Eisenoxyd wurde in Chlorwasserstoffsäure gelöst und durch Ammoniak gefällt. Die vom Eisenoxyd getrennte Flüssigkeit wurde beim Ausschlusse der Luft mit einem Ueberschusse von Chlorwasserstoffsäure zersetzt, und so lange im Kochen erhalten, bis alle schweflige Säure vollkommen verjagt worden war. Es wurde darauf Chlorbaryumauflösung hinzugefügt, und die erhaltene schwefelsaure Baryterde dem Gewichte nach bestimmt. — Eine besondere Schwierigkeit bei dieser Untersuchung war die Gegenwart von Thonerde und selbst von Kieselsäure, welche die Kalilösung durch die Berührung mit dem Thoncylinder aufgenommen hatte.

Die Resultate der Versuche waren folgende:

	Erhaltene Mengen von Eisenoxyd.	Entsprechen schwefelsaurer Baryterde; die Eisensäure = Fe + 3 O.	Entsprechen schwefelsaurer Baryterde; die Eisensäure = 2 Fe + 7 O.	Wirklich erhaltene Mengen von schwefelsaurer Baryterde.
I.	0,2055 Grm.	0,919 Grm.	1,225 Grm.	1,040 Grm.
II.	0,150	0,670	0,894	0,716
III.	0,152	0,679	0,906	0,733
IV.	0,253	1,131	1,508	1,119
V.	0,135	0,603	0,805	0,603

Nur bei dem vierten und fünften Versuche ist genau die Menge der schwefelsauren Baryterde erhalten worden, die der Berechnung nach erhalten wird, wenn man die Zusammensetzung der Eisensäure zu Fe + 3 O annimmt. In den drei ersten Versuchen ist bei dieser Annahme mehr schwefelsaure Baryterde erhalten worden. Das beruht nicht darin, dass eine gewisse Menge von schwefliger Säure zu Schwefelsäure durch atmosphärische Luft, welche sorgfältig vom Apparate entfernt wurde, oxydirt worden war, sondern darin, dass eine sehr kleine Menge von Eisenoxyd beim Filtriren, das beschleunigt u. wozu dünnes Papier genommen werden musste, im Anfange durchs Filtrum ging. Bei dem fünften Versuche wurde diese kleine Menge von Eisenoxyd bestimmt, weshalb sich bei diesem eine so grosse Uebereinstimmung mit dem berechneten Resultate ergiebt. (*Pogg. Ann. LIX. pag.* 315—325.)

Kleinere Mittheilung.

Ligastac (*Legastac*, *Lichoston*) heisst ein Mittel zum Färben der Barthaare, welches in Persien, den angränzenden asiatischen Ländern, häufig auch in Russland Anwendung findet. Nach Martius wird es durch Ausschmelzung eines persischen Erzes gewonnen. Es bildet liniendicke, schwach metallglän-

Digitized by Google

zende, schwere, zuweilen blasige und schiefergraue Stücke, die Flächen sind mehr dem sublimirten Zinnober ähnlich. Die qualitative Analyse ergab Schwefelkupfer, Wismuth und etwas Eisen. (*Gauger's Repertor.* 1842. *p.* 692.)

Anzeiger.

Die Gebühren für die Zeile oder deren Raum sind 2 Ngr. — Alle angezeigten Bücher sind durch ***Leopold Voss*** in ***Leipzig*** zu beziehen.

Gold, Platin und Silberflüssigkeit,

so wie auch

Gold, Platin und Silbersalz in Pulverform

zur augenblicklichen, hydroelektrischen Contacts-Vergoldung, Platinirung und Versilberung ohne galvanischen Apparat; von Eisen, Kupfer, Messing, Neusilber, Silber u. s. w. Gold und Platin die Flasche von 2 Unzen 40 kr., dito Pulver 30 kr., Silberflüssigkeit die Flasche dito 20 kr., dito Pulver 15 kr. Lampenapparat dazu 30 à 36 kr. zu haben

nebst Anweisung bei

W. BATKA

in Prag am Bergstein 357. Wien Apotheke zum Engel, am Hof 324. Nürnberg bei Herrn Chr. Seihm, Berlin, polytechn. Agentur, Triest, bei Herrn J. B. Fentler. Hamburg bei Herrn H. W. Dieckmann. Leipzig in Tauber's physikalischem Institut.

Bei **C. G. Lüderitz** in Berlin ist erschienen und in allen Buchhandlungen zu haben:

Leitfaden für die qualitative chemische Analyse, mit besonderer Rücksicht auf H. Rose's Handbuch der analyt. Chemie (4te Aufl.) für Anfänger bearbeitet von Dr. **C. F. Rammelsberg.** geh. 22½ Sgr.

Der Nutzen eines Leitfadens für Anfänger in analytisch-chemischen Arbeiten, welcher zugleich als Einleitung in das Studium des klassischen Werkes von H. Rose dienen mag, erschien dem Verfasser bei seinem langjährigen Unterricht im Laboratorium so gross, dass er sich zur Herausgabe des Werkchens entschloss. Wir empfehlen es Allen, welche sich mit analytischer Chemie beschäftigen wollen.

Anzeige.

In dem pharmaceutischen Institute zu Jena werden gegen Ende Octobers die Vorlesungen und praktischen Uebungen für das nächste Winterhalbjahr eröffnet werden. Anmeldungen zur Theilnahme an dem Institute sind möglichst zeitig zu richten an den unterzeichneten Director desselben. Der sechste öffentliche Bericht (im Archive der Pharmac. Jahrgang 1841) enthält das Nähere über die Einrichtung und die Leistungen der Lehranstalt.

Jena, im Juli 1843.

Dr. H. Wackenroder,
Hofrath u. Professor.

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Hirschfeld.**

Digitized by Google

Pharmaceutisches Central Blatt.

9. August 1843. № 36.

Redaction: *Dr.* A. Weinlig.

INHALT. Hochstetter, über die Zusammensetzung der Zucker-Runkelrüben. — Bemerkungen über Rübenzuckerfabrikation, von Hochstetter. —

KL. MITTH. Krystallinisches Glas. — Darstellung des *Morphium aceticum*, nach Gauger. — *Pulvis Carignano.* — *Emplastrum adhaesivum.* — Isomerische Modificationen des Bleioxyds. — Analyse der Bleioxydphosphate.

Hochstetter, über die Zusammensetzung der Zucker-Runkelrüben.

Der Verf., dessen Versuche über die Veränderung von Zuckerlösungen wir kürzlich mittheilten, hat zuvörderst die Runkelrüben einer wiederholten Untersuchung unterworfen, um einige noch unklare Punkte über die Bestandtheile derselben aufzuhellen.

Bekanntlich färbt sich der Runkelrübensaft an der Luft von oben herein allmälig dunkler, ja er wird in flachen Gefässen fast schwarz. Man bemerkt leicht, dass die Färbung von abgeschiedenen schwarzen Flocken abhängt. Sie lassen sich abfiltriren, sind in Kali leicht, in verdünnten Säuren wenig löslich, geben in der Hitze Ammoniak. Enthält der Saft freie Säure, so bilden sich die Flocken nicht. Kochen des Saftes vermindert etwas die Intensität der Abscheidung, verhütet sie aber nicht ganz. Kalksalze fällen den Körper als weissen, an der Luft bald schwarz werdenden Niederschlag. Die Substanz ist nur in den Gefässbündeln, nicht im Zellgewebe der Rübe enthalten, wie man leicht beobachten kann, wenn man Rübenschnitte längere Zeit an der Luft feucht erhält; war die Rübensubstanz nicht gequetscht, so treten nur die Gefässbündel als schwarze Punkte hervor.

Der Verf. hat fast nie am frischen Rübensafte saure Reaction bemerkt. Beim Kochen coagulirte der Saft weiss; das Coagulum verhielt sich als Eiweiss. Braconnot's Saft coagulirte nicht, wahrscheinlich war er verändert und sauer. Der durch Kochen coagulirte Saft ist noch trübe. Setzt man dann ein Kalksalz zu und erhitzt zum

Digitized by Google

Kochen, so wird der Saft weingelb und klar, und es scheidet sich ein reichlicher Niederschlag von oxalsaurem, phosphors. und schwefelsaurem Kalk und jener stickstoffhaltigen Substanz ab. Kalkwasser fällt den so geklärten Saft immer noch und zwar sehr reichlich; beim Kochen entwickelt sich dabei Ammoniak; die Niederschläge geben in der Hitze ammoniakalische Producte. Macht man die abermals filtrirte Flüssigkeit durch Essigsäure schwach sauer, so giebt Gerbstoff darin noch einen schwachen, Bleiessig und salpeters. Quecksilberoxydul aber starke, in der Hitze sich ebenfalls unter Ammoniakbildung zersetzende Niederschläge. — Es ergiebt sich hieraus, dass Braconnot die Nichtcoagulirbarkeit seines Saftes durch Hitze fälschlich der Abwesenheit von Kalksalzen zuschrieb, denn auch der vom Verf. untersuchte Saft enthielt keine Kalksalze und coagulirte doch. Uebrigens sind die Substanzen, welche durch Kochen, durch Kalksalze und durch Kalkwasser gefällt worden, ganz verschieden. Es geht diess auch aus einer Untersuchung der in den Läuterpfannen der Runkelrübenzuckerfabriken bei der Läuterung mit Kalk sich bildenden Niederschläge hervor.

Diese Niederschläge, nachdem sie gut mit Wasser ausgesüsst waren, wurden mit verdünnter Essigsäure behandelt, um die gebildeten Kalkverbindungen theilweise zu zersetzen. Die von den Rückständen abfiltrirte schwach saure Auflösung war weingelb gefärbt und enthielt neben essigsaurem Kalk noch eine bedeutende Menge organischer Substanzen aufgelöst, welche durch Bleiessig, Ammoniak oder Kalkwasser wieder gefällt wurden. Um diese Substanz näher kennen zu lernen, wurde der Kalk mit Oxalsäure gefällt, die Flüssigkeit filtrirt und abgedampft, bei einiger Concentration aber mit Weingeist versetzt, welcher die organische Substanz fällte, welche, ausgewaschen, sich in Wasser, jedoch erst nach längerer Zeit, löste. Aus der wässrigen Lösung durch Abdunsten erhielt man diese Substanz als eine leimartige braune Masse, welche, im Kolben erhitzt, Ammoniak lieferte. Die wässrige Auflösung giebt mit Kalkwasser, Tannin oder dergleichen Niederschläge, mit Chlorcalcium jedoch keine. Der Verf. stellte sich eine ziemliche Menge dieser Substanz dar, um sie bei den bereits mitgetheilten Versuchen anzuwenden, um ihre Einwirkung auf Zuckerlösungen kennen zu lernen. Beim Auswaschen der mit Essigsäure behandelten Rückstände lösten sich stets noch organische Substanzen auf, welche H., da sie mit Kalk einen sehr voluminösen Niederschlag gaben, für Pektinsäure hielt; die Untersuchung aber ergab, dass diese Substanz auch sehr stickstoffhaltig war. Der durch Behandlung mit Essigsäure ungelöst gebliebene braune Rückstand wurde getrocknet und dann mit absolutem Weingeiste behandelt, welcher daraus in gewöhnlicher Temperatur butterartiges körniges Fett auszog. Kali löste von dem braunen übrigen Rückstande einen Theil auf; die Auflösung, mit Säuren versetzt, gab einen flockigen Niederschlag, der ebenfalls, wie die anderen, stickstoffhaltig, in Wasser unlöslich, in verdünnten Säuren wenig löslich war und überhaupt die Eigenschaften von wirklichem Eiweiss zeigte. Die mit den angegebenen Reagentien

Digitized by Google

ungelöst gebliebenen Substanzen bestanden grösstentheils aus anorganischen Substanzen, phosphorsaurem und oxalsaurem Kalk, verschiedenen Unreinigkeiten, wie Sand u. dergl., vom Kalk herrührend, und endlich einer schwarzen, humusartigen Substanz stickstoffhaltiger Natur, welche, in Kali fast unauflöslich, das Product der verschiedenen Einwirkungen von Säuren und Alkalien war.

Es schien nicht uninteressant, die Menge der fremden organischen Substanzen zu bestimmen, welche im Safte enthalten sind, namentlich aber, welche Mengen durch Kalk fällbar sind und welche durch dieses Agens nicht gefällt werden.

Eine gewogene Menge Rübensaft wurde zu diesem Zwecke mit einer Auflösung von reinem Zuckerkalk* versetzt und bis zum Kochpunkte erhitzt, die gebildeten Niederschläge abfiltrirt, getrocknet und gewogen. Die übrig bleibende Flüssigkeit wurde mittels Essigsäure schwach sauer gemacht und mit drittel-essigsaurem Bleioxyd versetzt. Die gefallte Bleiverbindung wurde ebenfalls abfiltrirt, getrocknet und gewogen.

Die Niederschläge wurden im Tiegel verbrannt und aus dem Verluste, so wie der Kohlensäure des kohlensauren Kalkes**, die Menge der organischen Substanzen berechnet.

Es ergab sich aus zwei Versuchen:

	I.	II.
	In 100 Th. Saft von 9°B.	In 100 Th. Saft von 9½°B.
Durch Kalkerde fällbar	1,003	0,914
— Bleiessig —	0,092	0,116
	1,095	1,030

Die Flüssigkeiten, aus denen diese Substanzen gefällt sind, enthalten jedoch noch andere, denn salpetersaures Quecksilberoxyd fällt daraus noch mehr.

Es ergiebt sich also, dass im Rübensafte die fremden organischen Substanzen, welche bisher überhaupt mit dem Namen Eiweiss bezeichnet wurden, aus einer Reihe von wenigstens 4 Substanzen bestehen. Im Allgemeinen geben verschiedene Rüben aus verschiedenen Gegenden und Boden dieselben Resultate, nur sind die Verhältnisse, in denen diese 4 Substanzen vorkommen, sehr variirend. Diese verschiedenen Mengenverhältnisse bei verschiedenen Rüben kann man bei der Fabrikation im Grossen sehr leicht beobachten, denn die Kalkzusätze bei der Läuterung richten sich grösstentheils darnach. Je nach

* Man wandte Zuckerkalk an, um gewiss zu sein, dass kein kohlensaurer Kalk in die Flüssigkeit kommt, welcher das Endresultat unrichtig machen müsste.

** Man nahm hier an, dass der Kalk nicht durch Verbrennung der Kohle kohlensauer geworden, sondern schon vorher bei der Zersetzung der organischen Körper durch Wärme entstanden ist.

Digitized by Google

dem Zustande der Rüben, in welchem sie sich befinden, können sogar eine oder zwei der vorerwähnten Substanzen ganz fehlen. Aus Saft von sehr stark gekeimten Rüben lässt sich kein Eiweiss mehr durch Kochen coaguliren; der Saft enthält dann gewöhnlich auch die Substanz nicht mehr, welche sich an der Luft oxydirt und färbt. Offenbar hat sich das Eiweiss verändert und zwar zu einem Körper, der mit Kalk Verbindungen eingehen kann, weshalb solcher Rübensaft oft die doppelten Kalkdosen zur Fällung erfordert, als diess bei Saft von ungekeimten Rüben der Fall ist; es findet sich aber auch in solchem Safte eine grössere Menge durch Kalk nicht fällbarer organischer Körper vor.

Es ist eine sehr bekannte Erscheinung, dass beim Läutern des Rübensaftes, so wie beim Abdampfen desselben, bedeutende Mengen Ammoniak frei werden, weshalb allgemein angenommen wird, dass in dem Rübensafte Ammoniaksalze enthalten sind. Die Menge des bei diesen Operationen sich entwickelnden Ammoniaks ist in der That nicht unbedeutend, es ist aber auffallend, dass, wenn kalter Rübensaft mit Kalk oder Kali versetzt wird, auch keine Spur davon zu erkennen ist.

Wenn man durch Kalk geläuterten Rübensaft stark alkalisch macht und denselben anhaltend kocht, hört nach einiger Zeit die Ammoniakentwicklung auf; wird aber die Flüssigkeit in dem Kolben, worin diess geschah, sich circa 12 Stunden selbst überlassen, so ist bei wiederholtem Kochen wieder Ammoniakbildung bemerkbar. Diess führt auf die Vermuthung, ob überhaupt das frei werdende Ammoniak nicht ein Product von der Einwirkung der Alkalien auf die stickstoffhaltigen Substanzen des Rübensaftes sein könnte.

Um jedoch bestimmter die Abwesenheit von Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur nachzuweisen, nahm man 296 Gr. Rübensaft von 9½° B. vor, versetzte denselben in einem Kolben mit Kalkmilch im Ueberschusse und leitete durch diese Gemenge ungefähr während 12 Stunden einen Wasserstoffstrom, welcher endlich seinen Weg durch einen Kugelapparat mit Salzsäure nahm, um Ammoniakdämpfe, die er aus der Flüssigkeit aufnehmen konnte, dort abzugeben. Diese Salzsäure, mit Platinchlorid vermischt, wurde im Wasserbade zur Trockne abgedampft und dann mit absolutem Weingeist behandelt. Es hatten sich bei diesem Versuche Spuren von Platinsalmiak gebildet. Bei einem zweiten Versuche erhitzte man eine gleiche Menge desselben Rübensaftes mit Kalkmilch bis zum Kochen und wiederholte nach der Abkühlung der Flüssigkeit den vorigen Versuch auf dieselbe Art, erhielt aber nur wenig mehr Platinsalmiak, dessen Menge 3 Mgr. betrug.

Bei einem dritten Versuche wendete man anstatt Rübensaft blos ausgekochtes destillirtes Wasser unter den vorigen ganz gleichen Umständen an. Die abgedampfte und mit Platinchlorid versetzte Salzsäure hinterliess ebenfalls Spuren von Platinsalmiak, deren Menge der im ersten Versuche gleich kam.

Nun wurden 296 Gr. Saft von 9½° B., von Rüben desselben Ackers herrührend, bis zum Kochen erhitzt und mit Kalkmilch im

Digitized by Google

Uebersehusse versetzt, wodurch alle durch Kalk und Wärme fällbaren Substanzen entfernt wurden. Sobald die Fällung geschehen war, wurde die Masse möglichst schnell abgekühlt, um Verlust an Ammoniak zu vermeiden, filtrirt und die Niederschläge mit ausgekochtem kaltem Wasser ausgewaschen. Die klare Flüssigkeit zeigte nun $6\frac{1}{2}$° B. Diese wurde, in einem Kolben erhitzt, im Kochen erhalten und die Dämpfe in mehreren mit einander in Verbindung stehenden kleinen Flaschen, auf deren Boden sich Salzsäure befand, condensirt. Nach $1\frac{1}{2}$stündigem Kochen schien die Flüssigkeit kein Ammoniak mehr zu geben, weshalb die Arbeit unterbrochen, der Inhalt der Condensationsgefässe mit Chlorplatin vermischt, im Wasserbade abgedampft und mit absolutem Weingeiste behandelt wurde. Die Menge des erhaltenen Chlorplatins betrug 0,944 Gr. Die Flüssigkeit war etwas trübe geworden, sie hatte sich etwas gefärbt, und doch kaum mehr, als durch die Concentration erklärt werden konnte; es hatte sich ein weisser Niederschlag gebildet. Nach 12stündigem Stehen nahm man das Kochen derselben Flüssigkeit wieder vor, wobei wieder Ammoniak sich entwickelte, welches sich in 0,346 Platinsalmiak vorfand. Die ganze Menge Platinsalmiak betrug also 1,290 Gr., welche gleich ist 0,099 reinem Ammoniak.

Säuren bringen dieselbe Erscheinung hervor. Wenn man nämlich Rübensaft mit verdünnter Salzsäure längere Zeit gekocht hatte und die Flüssigkeit dann mit Kali im Ueberschusse versetzte, so war eine deutliche Ammoniakentwickelung bei gewöhnlicher Temperatur bemerkbar, während diess vor dem Versuche nicht der Fall war. Die Substanz, welche in Berührung mit Alkalien und Säuren sich so leicht zerlegt, ist in Weingeist von 83 pCt. löslich, denn werden getrocknete Rüben mit diesem ausgezogen, so entwickelt die weingeistige Lösung sowohl durch Kochen mit Alkali, als auch nach längerem Kochen mit verdünnter Salzsäure und nachherigem Behandeln mit Kali bei gewöhnlicher Temperatur Ammoniak.

Die Zersetzung von stickstoffhaltigen Körpern beim Kochen mit kaustischen Alkalien oder Säuren, wobei Ammoniak gebildet wird, ist bekannt, doch tritt bei diesen Körpern eine ähnliche Zersetzung blos bei Anwendung sehr concentrirter Einwirkung von Alkalien ein. Wenn man das durch Kochen gefällte Eiweiss des Rübensaftes mit verdünnten Alkalien unter denselben Umständen wie in den früheren Versuchen längere Zeit kochte, konnte man keine Ammoniakbildung wahrnehmen, eben so wenig, wenn man die oxydirbare stickstoffhaltige Substanz einer ähnlichen Behandlung unterwarf.

Die Anwesenheit von Ammoniaksalzen in der Rübe scheint dem Verf. demnach sehr problematisch, wenigstens rührt der grösste Theil des bei der Rübenzuckerfabrikation auftretenden Ammoniaks gewiss von einer Zersetzung her.

Die gesammten unorganischen Rübenbestandtheile bestimmte H. durch Einäscherung folgendermaassen:

Digitized by Google

	Absol. Gew. der Rübe.	Trockne Substanz.	Asche.
1) 100 Th. Rüben aus gut. Gartenland	$1\frac{1}{2}$ ℔.	17,6	0,97
2) 100 — — — dem Oderbruch	$22\frac{1}{2}$ ℔.	12,0	1,70
3) 100 — — — Lehmboden	$2\frac{1}{8}$ ℔.	19,82	0,97
4) 100 — — — Sandboden	$1\frac{3}{4}$ ℔.	17,2	0,64.

70—80 pCt. vom Gewicht der Aschen sind auflöslich in Wasser; eine solche Auflösung besteht zum grössten Theile aus kohlensaurem, ferner schwefelsaurem, salzsaurem und phosphorsaurem Alkali. Der in Wasser unlösliche Theil der Asche besteht aus kohlensaurem und phosphorsaurem Kalk, Eisenoxyd und Kieselerde. In der Rübe 2) fanden sich grosse Mengen von salpetersaurem Kali, dessen Anwesenheit sich nicht nur beim Verkohlen durch eine lebhafte Verbrennung erkennen liess, sondern man erhielt es sogar in Krystallen, wenn der Zucker des Saftes durch Gährung mittels Hefe zerstört und die Flüssigkeit abgedampft wurde.

Indem man von derselben Rübe einen getrockneten gewogenen Theil einäscherte, einen andern in Brei verwandelte, den Saft mit kaltem Wasser auslaugte, den Rückstand trocknete und ebenfalls einäscherte, erhielt man bei Anwendung gleicher Mengen aus der getrockneten Faser stets weniger Asche als aus der getrockneten Rübenmasse, und zwar eine Asche, die grösstentheils unlöslich in Wasser war. Es geht daraus hervor, dass der Saft der Rübe den grössten Theil der auflöslichen Salze enthält.

Den Zucker anlangend, so fand der Verf. Peligot's und Pelouze's Angabe bestätigt, dass die Rüben nur Rohrzucker enthalten; es ist aber unmöglich, reine und ungefärbte Zuckerkrystalle zu erhalten. Die Kupferprobe beweist indessen auf das Bestimmteste die Abwesenheit unkrystallisirbaren Zuckers.

Als Endresultat dieser Untersuchungen ergiebt sich also Folgendes:

Der Rübensaft enthält eine Reihe von stickstoffhaltigen Substanzen, welche bisher nicht näher bezeichnet, sondern unter dem allgemeinen Namen vegetabilisches Eiweiss zusammengefasst wurden; sie lassen sich sowohl in ihren physischen Eigenschaften als in ihrem Verhalten gegen verschiedene Reagentien unterscheiden:

1) als wirkliches Eiweiss, durch Kochen coagulirbar;

2) eine stickstoffhaltige, im Rübensafte aufgelöste Substanz, welche aus der Luft begierig Sauerstoff aufnimmt und als unlösliche schwarze Substanz auftritt;

3) eine stickstoffhaltige leimartige Substanz, durch Kalkwasser fällbar;

4) eine stickstoffhaltige Materie, durch Bleiacetat fällbar und durch Kochen mit verdünnten Alkalien leicht zersetzbar.

Ausser diesen 4 Substanzen finden sich noch stickstoffhaltige, durch salpetersaures Quecksilberoxyd fällbare Substanzen vor, die nicht näher untersucht sind.

Digitized by Google

In der Runkelrübe existiren keine Ammoniaksalze. Der Zucker ist nur Rohrzucker.

In 100 Th. trocknen Rübensaftrückstandes sind etwa enthalten:

		I.	II.
Zucker		83,58	86,28
fremde organische Substanzen	durch Kalk fällbar	7,98	7,52
	durch Bleiacetat fällbar	0,73	0,95
Salze und Salzbasen		7,71	5,25
		100,00	100,00

Diese Zahlen wurden bei 2 Runkelrüben, welche zu den besseren gehören, gefunden; jedoch werden sie nicht das wahre Verhältniss angeben, da noch eine nicht unbedeutende Anzahl anderer fester Substanzen im Rübensafte enthalten sind, deren nähere Bestimmung hier fehlt. Namentlich wird der wirkliche Gehalt an Salzen sich stets höher berechnen, als hier angegeben ist, weil durch das Einäschern die organischen Säuren zerstört wurden. Daher kommt es auch, dass man stets einen nicht unbedeutenden Gewichtsverlust erhält, wenn man aus der getrockneten Rübe mittels Weingeist den Zuckergehalt berechnet, aus dem Safte derselben Rübe die stickstoffhaltigen Substanzen und durch Einäschern die Salze. *(J. f. pr. Chem. XXIX. pag. 1—21.)*

Bemerkungen über Rübenzuckerfabrikation, von Hochstetter.

Im Folgenden sind die praktischen Anwendungen der bisher mitgetheilten Versuche des Verf. enthalten:

Seitdem man mit Bestimmtheit weiss, dass in dem Zuckerrohre sowohl als in der Runkelrübe keine andere Zuckerart als Rohrzucker vorhanden ist, kann die Bildung der Melassen nur Zerlegungen zugeschrieben werden, welche der Zucker während seiner Darstellung erleidet. Zwar bestehen die Melassen der Zuckerfabrikanten nicht allein aus verändertem Rohrzucker, aber doch zum grossen Theil. Sie enthalten ausser Salzen, färbenden und anderen, nicht näher charakterisirten Substanzen noch grosse Mengen Rohrzucker. Wenn es auch im Grossen unausführbar ist, mehr krystallisirbaren Zucker daraus zu erhalten, so kann man doch, namentlich bei den Melassen der Rübenzuckerfabrikanten, durch Anwendung sehr vieler Kohle und Weingeist noch beträchtliche Mengen Rohrzucker krystallisirt gewinnen, ohne dass es aber gelänge, allen Zucker daraus zu ziehen. Soubeiran hat mit Hülfe eines Polarisationsapparates verschiedene Melassen untersucht und ihren Gehalt an Rohrzucker bis zu 50 pCt. berechnet*. Ventzke hat noch grössere Mengen gefunden, bis zu 60 pCt. Es kann daher die ganze Menge Melasse, welche in der Praxis erhalten

* Nach Abzug des Wassers, welches die Melasse enthält.

Digitized by Google

wird, nicht als das Product von Zersetzungen angesehen werden, denn es haben kleine Mengen Salze die Eigenschaft, das Auftreten des Rohrzuckers in Krystallen gänzlich zu verhindern und mit ihm eine Art Melasse zu bilden. Denselben Einfluss üben die unkrystallisirbaren Zuckerarten.

H. hat gezeigt, dass der Rohrzucker eines alkalischen Rübensaftes, welcher unter beständigem Kochen über freiem Feuer abgedampft wurde, sich nicht veränderte, eben so wenig als beim sogenannten Läutern. Bei diesen beiden Operationen hat also der Einfluss der Wärme nichts zur Bilduug einer neuen Zuckerart beitragen können.

H. hat ferner gezeigt, dass Zuckerlösungen in Temperaturen über dem Kochpunkte des kochenden Wassers bei Anwesenheit stickstoffhaltiger Körper mittelbar verändert werden können. Dieser Fall tritt beim Einkochen ein, wo der Zucker eines Schutzmittels, des Kalkes, oder überhaupt eines freien Alkalis entbehren muss. In den besser eingerichteten Fabriken, sowohl zur Darstellung des Rübenzuckers als zum Raffiniren, wendet man aber Vacuumpfannen Behufs des Einkochens an, in welchen die Temperatur der kochenden Zuckerlösung die Temperatur des kochenden Wassers nie erreicht; hier muss der Einfluss der Wärme bedeutend modificirt werden. Soubeiran hat auch nachgewiesen, dass beim Einkochen im Vacuum die Zuckersäfte sich nicht merklich verändern.

Ob beim Einkochen unter gewöhnlichem Luftdrucke mittels Dampfheizung oder freiem Feuer eine bedeutende Menge Zuckers zerlegt wird, will H. dahingestellt sein lassen. Es hat sich jedoch im Grossen herausgestellt, dass die Differenzen sowohl in Qualität als Quantität sehr unbedeutend sind zwischen Fabriken, welche alle ihre Kochoperationen im Vacuum, und solchen, welche sie auf offenem Feuer vorsichtig vornehmen.

Nach Allem, was wir über die Zuckerfabrikation in den Tropenländern wissen, zeigt der Saft des Zuckerrohres die Eigenschaft, ausserordentlich leicht in Gährung überzugehen, begünstigt durch die hohe Temperatur der Luft, so dass anzunehmen ist, dass ein grosser Theil des ursprünglichen Rohrzuckers schon verändert ist, ehe nur der Saft irgend einer andern Operation unterworfen wird. Die schlechten Rohzucker der Colonien erleiden auf ihrem langen Transport ebenfalls noch Veränderungen, und zwar solche, die zu den Gährungsprocessen zu rechnen sind; mitunter sind die Rohzucker sauer, wahrscheinlich von Milchsäure, mitunter bilden sich schleimige oder gummiähnliche Producte, immer aber verändert sich Rohrzucker. Kommt endlich der Rohzucker in unseren Raffinerien an, wird er mit der grössten Vorsicht behandelt und im Vacuum verkocht, so dass sich durchaus kein Rohrzucker zersetzen kann, so ist ein Theil des Zukkers als Mutterlaugen (Syrupe) wieder in einer Veränderung begriffen, sobald die Syrupe auf den Böden der Raffinerien lange stehen bleiben.

Der Saft der Runkelrübe würde bei den hohen Temperaturen der tropischen Himmelsstriche ohne Zweifel sich noch weit schneller

Digitized by Google

und energischer verändern als der Saft des Rohres, weil im Rübensafte eine ungleich grössere Menge von Gährung bedingenden Substanzen sich finden, unsere Fabrikationszeit fällt aber glücklicherweise in den Winter. Dessenungeachtet kann man wahrnehmen, dass sich auch der Rübensaft verändert, so wie er die Zellen der Rübe verlässt, und zwar um so leichter, je höher die Temperatur der Rüben in den Gruben, wo sie aufbewahrt wurden, und je höher die Temperatur der Luft ist. In guten Fabriken wird man es nicht so weit kommen lassen, dass sichtbare Veränderungen vor sich gehen, dass der Saft vielleicht sauer und schleimig wird, aber verändert hat er sich auch ohne diese Zeichen oft. Die Veränderungen stehen mit dem Zustande der Rüben immer im Zusammenhange. Im Herbste, wenn die Rüben gleich nach der Ernte verarbeitet werden, übt die Temperatur der äussern Luft keinen merklichen Einfluss, im Januar und Februar aber schon zeigt sich eine fast in allen Fabriken gewöhnliche Erscheinung, dass mit Eintreten von Thauwetter, also höheren Temperaturen, schlechtere und weniger Producte gewonnen werden; sobald wieder kalte frische Witterung eintritt, werden mit denselben Rüben mehr und bessere Zucker gewonnen.

In gekeimten Rüben ist eben so wenig eine fremde Zuckerart nachzuweisen als in frischen, ungekeimten, aber eine Veränderung der stickstoffhaltigen Körper, und diese bedingen im Frühjahr die leichtere Veränderung des Rübensaftes, schon bei Temperaturen wenige Grade über dem Gefrierpunkte.

Wir sind nicht im Stande, durch Kalkerde die ganze Menge der stickstoffhaltigen Materien aus dem Safte abzuscheiden, es bleiben noch beträchtliche Mengen davon zurück, und um so mehr, je veränderter die Rüben waren; ferner wissen wir, dass auch alkalischer geläuterter Rübensaft unter dem Einflusse der Luft und günstigen Umständen sich verändern und sogar durch einen Gährungsprocess vollständig zersetzen kann. Ueberall, wo der geläuterte oder abgedampfte Rübensaft der Luft bei lauen Temperaturen grosse Berührungsflächen bietet, überall wo er längere Zeit stehen bleibt, treten für Veränderung günstige Momente ein. Die Veränderungen hören noch nicht auf, selbst wenn die Zuckermasse schon in den Formen ist, denn die ersten Mutterlaugen (Syrupe), welche grösstentheils aus Rohrzucker bestehen, sind, sich längere Zeit auf den Böden selbst überlassen, in fortwährender, wenn auch langsamer Veränderung begriffen. Je verdünnter die Syrupe, desto rascher der Umlauf der Veränderungen.

Er scheint also die Ansicht die richtige, dass die wirklichen Zersetzungen des Rohrzuckers nur allein unter dem Einflusse dieser Körper Statt finden, vorausgesetzt, dass die Operationen, wo nicht alkalische Säfte verkocht werden, im Vacuum vorgenommen werden, dass da, wo alle Kochoperationen auf freiem Feuer vorsichtig geschehen, nur der kleinste Theil der Veränderungen auf Rechnung höherer Temperaturen kommt.

Die Gewinnung des Zuckersaftes aus den Runkelrüben geschieht

Digitized by Google

auf zweierlei Art; durch Auspressen und durch Maceriren der frischen Rüben oder durch Auslaugung der getrockneten Rübensubstanz.

Die jetzigen besseren mechanischen Vorrichtungen zum Auspressen des Rübensaftes verrichten diese Operation so rasch, dass eine Veränderung desselben fast unglaublich scheint; das Schwarzwerden des Saftes zeigt aber, dass in der That eine solche erfolgen kann. Diese Veränderung hat zwar nach allen Erfahrungen keinen üblen Einfluss, sie wird im Gegentheile als ein Zeichen der guten Beschaffenheit des Saftes betrachtet, sie beweist aber auch, wie rasch solche Veränderungen vor sich gehen können. In den meisten Fabriken kommt es aber vor, dass einzelne Saftmengen mehrere Stunden in Reservoiren sich überlassen bleiben, oder es findet keine scharfe Trennung der Saftmengen Statt, welche in verschiedenen Abschnitten gewonnen werden, weil hierfür keine Vorsorge bei der Anlage getroffen wurde. An den Wänden der Pressen, der Reservoire und überhaupt der angewandten Geräthschaften bleiben dünne Schichten der Luft längere Zeit ausgesetzt, verändern sich, und während sie sich mit frischem Safte wieder vermischen, leiten sie in grossen Mengen Saft Veränderung ein. Die Horden und Tücher der Pressen bilden in noch weit höherem Grade einen Gährungsherd. Eine Vermeidung aller dieser Uebelstände ist eine Hauptbedingung für das Gelingen.

Die Anhänger der Macerationsmethoden führen als einen Hauptvorzug ihres Verfahrens an, dass durch das Kochen der Rübenschnitte oder überhaupt der frischen Rübenmasse das Eiweiss der Rübe coagulire, wodurch die Gährungsfähigkeit des Saftes, welche bei der Pressmethode die Resultate verderbe, gehoben sei. Diess ist jedoch ein grosser Irrthum.

Durch das Kochen der Rüben wird nur ein Theil der stickstoffhaltigen Substanz gefällt, Kalk äussert seine Wirkung auch nur auf einen Theil, indem er unlösliche Verbindungen bildet, ein grosser Theil und gerade der Theil, welcher die Veränderungen am leichtesten einleitet, ist gelöst im Safte. Zwar hat die Einwirkung der Wärme den Einfluss dieser Substanz sehr modificirt, ja auf eine längere Zeit aufgehoben, sie erlangen jedoch diese Eigenschaft in günstiger Temperatur und in Berührung mit der Luft in kurzer Zeit wieder. Die Rüben brauchen in den Maceratoren, welche für die besten gehalten werden, doch wenigstens 6 Stunden, bis sie ausgelaugt werden, eine jedesmalige scharfe Trennung der Saftmengen ist im Grossen schwer zu bewerkstelligen, weshalb einzelne Saftheile häufig noch längere Zeit unter den der Gährung günstigsten Umständen verweilen, sich verändern und endlich die ganze Macerationsbatterie in ihren Zersetzungsprocess hineinziehen. An diesem Umstande scheiterten bisher alle Macerationsmethoden.

Zur Abscheidung der im Rübensafte enthaltenen fremden Substanzen wird jetzt nur ausschliesslich Kalk angewandt; es übt dieser Körper durchaus keine nachtheilige Wirkung, er ist aber unzureichend, denn er lässt eine Menge Substanzen, deren Entfernung wünschenswerth wäre, aufgelöst. Er wirkt blos unter gewissen Umständen nach-

Digitized by Google

theilig auf die Fabrikation; diess ist der Fall, wenn der Rübensaft, ehe er mit Kalk behandelt wird, oder vor dem Abdampfen, fremde Zuckerarten enthält, denn diese werden durch die Alkalien zersetzt und vermehren noch die Menge der bereits vorhandenen fremden Materien mit zum Theil sehr färbenden. Wenn also in dem einen Falle grosse Kalkzusätze nur in sofern nachtheilig wirken, als die Kalkerde vor dem Einkochen entfernt werden muss; wozu entweder Säuren, welche man ungern anwendet, oder Beinkohle, welche kostspielig ist, erfordert werden, so wirken grosse Kalkzusätze im zweiten Falle noch in sofern nachtheilig, als die im Safte enthaltenen fremden Zuckerarten zersetzt werden und mit ihren Zersetzungsproducten die Rohzucker färben und die Melassen verschlechtern. In solchem Falle wird man gut thun, namentlich beim Abdampfen, den Saft so wenig als möglich alkalisch zu halten, während des Abdampfens aber nach und nach nur so viel Kalk zuzusetzen, dass der Saft alkalisch bleibt.

Nach des Verf. Versuchen erscheint die Abdampfung alkalischen Saftes im Vacuum zwecklos. Nach seinen Erfahrungen im Grossen lieferte von einem und demselben Safte, im Vacuum und in offener Dampfpfanne bis zu 25° B. abgedampft, der letztere bessere Producte, und zwar war diese Erscheinung am auffallendsten, je schlechter die Rüben waren, deren Saft abgedampft wurde.

Wird geläuterter Rübensaft in der Vacuumpfanne bei einer Temperatur von 70—80° C. abgedampft, so bilden sich kaum merkliche Niederschläge, in feinen suspendirten Flöckchen bestehend, offenbar, weil die Temperatur zu niedrig war, dass die fremden organischen Substanzen sich zerlegen konnten. Der Saft mag so alkalisch sein, wie er will, er mag so viele fremde organische Substanzen enthalten, wie er will, es bilden sich bei dieser Temperatur keine bemerkenswerthe Ausscheidungen. Nach dem Abdampfen enthält also solcher Saft noch alle die fremden Substanzen aufgelöst, von welchen ein grosser Theil beim Abdampfen in höheren Temperaturen abgeschieden wird. Offenbar ist also der in offenen Pfannen abgedampfte Saft reiner als der im Vacuum abgedampfte, und da weder in dem einen noch in dem andern Falle eine fremde Zuckerart gebildet oder Rohrzucker zerlegt wird, so muss der erstere bessere Producte liefern.

Hierdurch lässt sich auch erklären, warum bei schlechterem Rübensafte die Vortheile des Abdampfens im Vacuum noch weniger hervortreten, denn solcher Saft enthält in der Regel eine grössere Menge fremder Substanzen in Auflösung, welche isolirt klebrige und schleimige Materien bilden und der Krystallisation des Zuckers sehr nachtheilig werden müssen. Durch Einwirkung von Wärme und Alkalien werden diese Materien beim Kochen unter gewöhnlichem Luftdrucke verändert und verlieren ihre klebrige und damit auch einkleisternde Eigenschaft, diejenigen Zersetzungsproducte gar nicht zu erwähnen, welche als unauflöslich nicht mehr in der Zuckerlösung enthalten sind. Die Vortheile, welche man sich dadurch versprach, wenn alle Kochoperationen im luftverdünnten Raume vorgenommen werden, sind demnach sehr illusorisch.

Digitized by Google

Diejenigen Abdampfsysteme, bei welchen Rübensaft über erwärmte Flächen träufelt und durch viele Berührung mit der atmosphärischen Luft sein Wasser durch Abdunstung verliert, sind gänzlich zu verwerfen. Die Temperaturen bei diesen Abdampfsystemen sind in der Regel zu niedrig, um den katalytischen Einfluss der stickstoffhaltigen Substanzen (wenn man sich dieses Ausdruckes bedienen darf) auf den Zucker auszuschliessen und den Zucker nicht zu verändern, selbst bei alkalischem Safte.

Man hat auch Abdampfsysteme angewandt, bei welchen heisse Luft durch die abzudampfenden Säfte getrieben und auf diese Art die Verdampfung des Wassers bewerkstelligt wird. Die ökonomischen Vortheile werden einen Fabrikanten nicht leicht bestimmen können, ein solches Verfahren anzunehmen. Es werden zwar alkalische Zuckerlösungen auch hier nicht leicht verändert werden, vorausgesetzt, dass die Temperatur der abdampfenden Flüssigkeit dem Kochpunkte des Wassers sich nähert.

Einer allgemeinen Ansicht zuwider hat H. auch im Grossen stets die Beobachtung gemacht, dass, wird das Abdampfen bei niedrigen Temperaturen unter 100° C. vorgenommen, schmierigere Producte erhalten werden, als bei anderen Abdampfsystemen.

Da der Zuckersaft, wenn er zur Krystallisation eingedickt werden soll, nur so wenig als möglich fremde Körper enthalten darf, weil sie alle mehr oder weniger das Anschiessen der Zuckerkrystalle verhindern, so muss auch der Ueberschuss an Kalk, welchen in der Regel nach der Abdampfung der Saft enthält, entfernt werden. Die Anwendung von Schwefelsäure erfordert für diesen Zweck sehr viel Vorsicht, und ausserdem lösen sich in der Flüssigkeit nicht unbedeutende Mengen Gips; die thierische Kohle ist für diesen Zweck ein zu kostspieliges Mittel. Man hat daher in neuerer Zeit Kohlensäure, welche durch Verbrennung von Kohlen gewonnen wird, vorgeschlagen und angewandt. Da aber eine Alkalität des Saftes von Nutzen ist, so scheint die Anwendung der Kohlensäure erst vortheilhaft nach der Abdampfung, wenn überhaupt die Kohlensäure in ökonomischer Beziehung Anwendung gestattet.

Die thierische Kohle zum Entfärben oder überhaupt zur Entfernung fremder Substanzen, organischer und unorganischer, ist bis jetzt das einzige im Grossen mit Vortheil anwendbare Mittel; sie würde ihren Zweck vollkommen erfüllen, wenn nicht der hohe Preis ihrer Anwendung eine bestimmte Grenze setzte. Es ist kaum denkbar, dass auf eine andere Weise, als mit einer absorbirenden Wirkung, ähnlich der der Kohle, so viele verschiedene fremde Körper ohne Nachtheil für den Zucker aus dem Safte entfernt werden können. *(Journ. für prakt. Chem. XXIX. p. 41—51.)*

Kleinere Mittheilungen.

Krystallinisches Glas. Bekanntlich bilden sich zuweilen beim Erstarren des Glases mitten in der amorphen Glasmasse krystallinische, kugli-

Digitized by Google

ge, undurchsichtige, härtere Ausscheidungen — ähnlich denen, die sich in manchen vulkanischen Gesteinen finden. Kersten hat eine solche weisse Ausscheidung vergleichend mit dem durchsichtigen grünen Glase, in dem sie sich gebildet hatte, untersucht und folgende Zusammensetzung gefunden:

	Krystallin. weisse Masse.	Sauerstoff.		Durchsicht. grünes Glas.	Sauerstoff.
Kieselerde	58,80		30,54	60,39	3
Thonerde	3,30	1,54		6,10	
Kalk	20,20	5,66		13,40	
Eisenoxydul resp. Oxyd	3,51	0,80	10,97	3,10	1
Manganoxydul	4,20	0,93		2,20	
Magnesia	0,50	0,19		0,40	
Kali	2,70	0,45		14,41	
Natron	5,50	1,40			
	98,71			100,00	

Die krystallinische Verbindung kann also als aus 1 Aeq. Thonerde-Silicat + 6 Aeq. neutr. Kalk- u. s. w. Silicat angesehen werden. Dumas hat in einem ähnlichen Falle eine viel geringe Verschiedenheit in der Zusammensetzung der krystallinischen und der amorphen Masse gefunden. (*J. f. pr. Chem. XXIX. pag.* 145—147.)

Darstellung des *Morphium aceticum*, nach Gauger. In einem kleinen Opodeldocglase übergiesst man 1 Unze Morphium mit 2 Drachmen *Acid. aceticum concentratissimum*, rührt beide Substanzen etwas durch einander, verschliesst das Glas mit einem gut schliessenden Pfropfen und erwärmt es im Wasser- oder Sandbade, bis das Gemisch flüssig geworden ist; die Lösung giesst man zum Erkalten in eine Reibschale aus, und zerreibt die erhaltene krystallinische Masse zu einem weissen Pulver, welches in wohlverschlossenen Gläsern aufbewahrt werden muss. Das erhaltene Salz löst sich in Wasser vollkommen auf, und reagirt noch schwach sauer, was beim medicinischen Gebrauche besser ist, als eine alkalische Reaction, die sich nicht selten, bei dem durch Auflösen des Morphiums in Essigsäure und nachheriges Eindicken bereiteten, findet. (*Gauger's Repertor.* 1842. *p.* 655.)

Pulvis Carignano. Die von der Prinzessin v. Carignano den Herren Piat und Deyeux übergebne Formel für dieses Geheimmittel ist folgende: *Gummi Gutti* 250 Gr., *Succin.* 375 Gr., *Corall. rubr.* 125 Gr., *Terra sigillat.* 125 Gr. *Cinnabar.* 12 Gr., *Kerm. min.* 12 Gr., *Ebur ust.* 12 Gr. Alles wird fein pulverisirt, gemischt und in Portionen à 1 Decigr. eingetheilt. (*Annal. par Sembenini* 1841. *Agosto p.* 343.)

Emplastrum adhaesivum. Gauger bereitet sich ein Klebpflaster, welches sich sehr gleichförmig auf Leinwand und Papier streichen lässt und gut klebt, auf folgende Weise: ℞ *Coloph.* part. vjjj, *Elemi* p. jj, *Ol. Laur. expr., Tereb. laric.* ana part. j, *leni igne liquefactis et colatis adde Emplastr. adhaesiv. pharm. Sax.* part. jj. M. Das fertige Pflaster wird zu $^1/_2$—1 Unze in Pflasterkapseln aus starkem Papier ausgegossen. (*Gauger's Repertor.* 1842. *pag.* 653.)

Digitized by Google

Isomerische Modificationen des Bleioxyds. Wenn man nach CALVERT Aetznatronlauge von 40—45° B. mit Bleioxydhydrat sättigt und dann erkalten lässt, so krystallisirt das Bleioxyd in rosenrothen Würfeln, welche bei 400° anschwellen, schwarz werden, decrepitiren und ungefähr 0,1 p. c. Wasser verlieren, im Kirschrothglühen aber schwefelgelb werden. Diese Form des Bleioxyds ist in Salpetersäure schwer löslich. Sie giebt ein orangegelbes Pulver. Nach einer Analyse enthält sie 7,17 p. c. Sauerstoff. — Schmilzt man festes Aetznatron und wirft Bleioxydhydrat darauf, so wird dieses sogleich roth und verwandelt sich in eine amorphe mennigrothe Masse, welche in Säuren leichtlöslich und deren geriebenes Pulver ebenfalls orangegelb ist. Bei 3—400° wird sie braun, weiterhin gelb. Aus dieser Form lässt sich das hygrometrische Wasser sehr schwer ganz entfernen. Sie enthält 7,18 p. c. aq. Kalilauge von 45° B. giebt dasselbe Resultat mit Bleioxydhydrat im Ueberschusse, wie geschmolzenes Aetznatron. — Eine dritte, schon von MITSCHERLICH bemerkte isomere Modification des Bleioxyds erhält man durch Sättigung von Kalilauge mit Bleioxydhydrat. (*l'Institut No.* 495.)

Analyse der Bleioxydphosphate. WINCKLER hat alle drei Phosphate des Bleies untersucht. Sie waren dargestellt durch Fällung salpeters. Bleioxyds mittels der entsprechenden Natronphosphate, nämlich mit kryst. phosphors. Natron, mit geglühtem, wieder aufgelöstem und abermals krystallisirtem pyrophosphors. Natron und mit metaphosphors. Natron, welches dadurch erhalten war, dass man eine concentrirte wässrige Lösung von 548,41 Gr. kryst. phosphors. Natron mit 480 Gr. Phosphors. (= 109,18 Gr. wasserfreier Phosphors.) versetzte, abdampfte, glühte, den Rückstand in Wasser löste und krystallisiren liess. — Die Analyse ergab:

	Metaphosphat.	Pyrophosphat.	Phosphat.
PbO	61,017	74,664	80,235
P_2O_5	38,983	25,336	19,765
	100,000	100,000	100,000

so dass die drei Phosphate des Bleioxyds vollkommen mit den Silbersalzen übereinstimmen. (*Jahrb. für prakt. Ph. V. p.* 304—307.)

Anzeiger.

Die Gebühren für die Zeile oder deren Raum sind 2 Ngr. — Alle angezeigten Bücher sind durch Leopold Voss in Leipzig zu beziehen.

Bei **H. A. Kramers** in **Rotterdam** ist erschienen und von der **Dyk**'schen Buchhandlung in **Leipzig** zu beziehen:

Mulder, G. J., Proeve eener algemeene physiologische Scheikunde. 1e Stuk. 16 gGr. (20 Ngl.)

Scheikundige Onderzoekingen gedaan in het Laboratorium der Utrechtsche Hoogeschool. Uitgegeven door G. J. MULDER. 1ste Deel. 3 Rthl. 20 gGr. (3 Rthl. 25 Ngl.)

— — „ — — 2de Deel. 1ste Stuk. 20 gGr. (25 Ngl.)

Digitized by Google

Verzeichniss
der neuesten chemischen und pharmaceutischen
Geräthschaften
mit Abbildungen,
welche in der Arznei-Waaren-Handlung
von
Wenzel Batka in Prag
zu haben sind.

gr. 8. geh. 6 gGr. (7½ Ngl.)

Es ist der Nummer 32 des pharmaceutischen Centralblattes ein (unvollkommener) Probedruck beigelegt worden, und ergeht an das betreffende Publicum höfliche Einladung, dem Unterzeichneten den Bedarf durch die zunächst gelegene Buchhandlung wissen zu lassen.

Joh. Ambr. Barth in Leipzig.

Bei **J. B. Wallishausser** in **Wien** ist erschienen und durch alle solide Buchhandlungen zu haben:

Medicinisch-chirurgisch-pharmaceutisch
und
naturhistorisches
Handwörterbuch
zur Verdeutschung der Fremdwörter und Kunstausdrücke dieser Fächer, mit den nöthigen Erläuterungen; nebst deutschem Repertorium und Erklärung der alten und neuen medic. pharm. und chemischen Zeichen und Abkürzungen. Zur leichtern Uebersicht für Studirende der Medicin, Chirurgie u. Pharmacie, sowie für alle Freunde der Natur-Wissenschaften zusammengestellt
von
Julius August Müller,
geprüftem Pharmaceuten.

gr. 16. geb. 1 Rthl. 10 Ngl.

Dieses mit allem Fleisse und der möglichsten Berücksichtigung der ältesten wie der neuesten Phasen sämmtlicher Naturwissenschaften bearbeitete Wörterbuch dürfte allen Freunden dieses Studiums, besonders aber den Studirenden der Medicin, Chirurgie und Pharmacie ein erwünschtes Mittel sein, um sich kurz und bündig über die Fremdwörter, Maasse, Gewichte, Apparate, Zeichen u. s. w. zu belehren, deren Benennung man in älteren und neueren medicinischen, chirurgischen, pharmaceutischen, chemischen und überhaupt naturwissenschaftlichen Lehrbüchern, Zeitschriften u. s. w. findet.

Digitized by Google

An die Herren Pharmaceuten und Aerzte.

Warnung vor Nachdruck!

Es ist so eben bei **Leibrock** in Braunschweig erschienen: Lehrbuch der Pharmacie zum Selbstunterrichte für angehende Pharmaceuten und zur Repetition für Aerzte von Dr. **Eduard Siller,** Apotheker in St. Petersburg. Erste Hälfte, welche die pharmaceutische Naturgeschichte und Waarenkunde enthält. Beim ersten Durchblättern dieses Buches musste ich mich überzeugen, dass mein Werk über denselben Gegenstand dabei sehr fleissig benutzt worden ist; bei näherer Durchsicht fand ich sogar zu meinem Erstaunen, **dass kein Artikel im Buche vorhanden, der nicht aus meinem Lehrbuche der Pharmacie 1ster Band, Mainz bei C. G. Kunze 1842, wörtlich abgedruckt worden wäre.** Ja sogar **sinnentstellende** Druck- und Schreibfehler meines Lehrbuchs sind wörtlich in das **Siller**'sche Werk mit aufgenommen worden. Der ganze wesentliche Unterschied des **Siller**'schen Plagiats von meinem Werke beruht in der Anordnung, in der Weglassung einzelner Zwischensätze oder Vertauschung einiger Adverbien. Was man von einem Manne zu denken hat, der sich erfrecht, mit fremden Federn angethan, auf eine solche Weise öffentlich aufzutreten, überlasse ich dem Urtheile des Publicums. Meinem Herrn Verleger und mir glaube ich diese offene Erklärung schuldig zu sein.

Bonn, 18. Juli 1843. Dr. **Clamor Marquart.**

Nachschrift des Verlegers.

Als Verleger füge ich der obigen Erklärung des Herrn Dr. **Marquart,** Vorsteher des pharmaceutischen Instituts zu Bonn und Vicepräsident des naturhistorischen Vereins für die preussischen Rheinlande, hinzu, dass ich für mein rechtmässig erworbenes Eigenthum um Schutz und Recht nach den Bestimmungen des braunschweigischen Gesetzes über das Eigenthum an Werken der Wissenschaft und Kunstnachsuchen werde, und nach Inhalt dieses Gesetzes auch zu erwarten habe.

Die Herren Pharmaceuten und Aerzte vor dem **Siller**'schen Nachdruck zu warnen halte ich für Pflicht, da auf den Grund des Gesetzes, Nachdruck mit Vernichtung bestraft wird, und demnach nachgedruckte Bücher auch unvollendet bleiben.

Ueberdies ist die Ansicht von der Unrechtmässigkeit des Büchernachdrukkes beim Publicum jetzt so allgemein verbreitet, dass mit Zuversicht zu erwarten steht, es werde ein so erbärmliches Product des Diebstahls mit gebührender Verachtung bestraft. In diesem Vertrauen lebe ich.

Bei diesem Anlass zeige ich an, dass **das 3te Heft des 2ten Bandes von Dr. Marquarts Lehrbuche der theoretischen und praktischen Pharmacie,** nach dem Urtheile Sachverständiger ein ausgezeichnetes Werk, demnächst erscheint und das 4te (Schlussheft) zur Herbstmesse versprochen werden kann.

Mainz, den 22. Juli 1843. **C. G. Kunze.**

Das pharmaceutische Institut zu Dresden.

Den 9. October d. J. beginnt der Cursus des bevorstehenden Wintersemesters in unserm Institute. Wir eröffnen diess Denen, welche sich behufs ihrer theoretisch- und praktisch-**pharmaceutischen** Ausbildung unserer Leitung anzuvertrauen gesonnen sind.

Dresden, den 27. Julius 1843.

F. Holl, Dr. **O. R. Abendroth,** Dr.

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Hirschfeld.**

Digitized by Google

Pharmaceutisches

Central Blatt.

16. August 1843. № 37.

Redaction: Dr. A. Weinlig.

INHALT. RAMMELSBERG, über das Atomgewicht des Urans und die Salze des Uranoxyduls. — Ueber die essigsauren Doppelsalze des Uranoxyds und einige Verbindungen des Uranoxyds mit Basen, von WERTHEIM. — Darstellung und Zusammensetzung des Uranoxydhydrats nach MALAGUTI.

KL. MITTH. Untersuchungen des Johannisbrods. — Unterscheidung von Holzgeist und Alkohol. — Desinfection der Abtritte. — Darstellung von unterschwefligs. Natron nach WALCHNER. — Kupferhaltige *Krystalli tartari.*

RAMMELSBERG, über das Atomgewicht des Urans und die Salze des Uranoxyduls.

Bekanntlich sind die bisher über das Atomgewicht des Uranoxyduls erlangten Resultate noch wenig übereinstimmend. RAMMELSBERG berechnete früher 803,786, PELIGOT schliesst aus vielen sehr differirenden Versuchen auf 750, WERTHEIM fand* aus dem essigs. Uranoxyd-Natron 746,352. EBELMEN erhielt 742,875. Die Schwierigkeit liegt in der Reduction des Oxydoxyduls durch Wasserstoffgas. Das reducirte Oxydul ist sehr pyrophorisch, vielleicht in Folge darin condensirten Wasserstoffs (es giebt nämlich beim Verbrennen in trocknem Sauerstoffgas stets etwas Wasser). Es ist ferner nach des Verf. Erfahrung nothwendig, die Reductionsröhre bei möglichst erhöhter Temperatur zu drehen, so dass alle Theile der Wirkung des Wasserstoffgases direct ausgesetzt werden, sonst bleibt, wenigstens bei Anwendung einer durch Glühen des salpetersauren Salzes dargestellten, also etwas compacteren, Substanz, die Wirkung leicht unvollständig. Zuschmelzen darf man die Röhre nach der Reduction nicht, da sie sonst eine nicht genau bestimmte Menge von Wasserstoffgas einschliesst. PELIGOTS Angabe von zwei verschiedenen Oxydoxydulen, dem schwarzen und olivenfarbigen, hat der Verf. in sofern nicht bestätigt gefunden, als das durch Glühen des salpeters. Uranoxyds sowohl als des

* Siehe in der folgenden Abhandlung.

Digitized by Google

oxalsauren Salzes bereitete schwarze Oxyd beim schwachen Glühen in Sauerstoffgas in mehreren Versuchen nicht wesentlich an Gewicht zunahm.

Die von RAMMELSBERG angestellten Reductionsversuche mit Wasserstoffgas sind nun folgende, wobei zu bemerken ist, dass die Substanz allemal unmittelbar vor dem Versuche in der Kugelröhre erhitzt und gewogen wurde, worauf die Reduction bei möglichst hoher Hitze ausgeführt, nach dem Erkalten im Gasstrome die Röhre verkorkt, bei der Wägung selbst aber geöffnet wurde.

Oxydoxydul	Reductionsverlust durch Wasserstoffgas	Atomgew.
1) Durch Glühen von salpeters. Uranoxyd;	3,83 p. c.	736,2
2) durch Oxydation des im vor. Versuche erhaltenen Oxyduls in Sauerstoffgas;	3,86 p. c.	730,2
3) aus salpeters. Uranoxyd;	4,14 p. c.	671,8
4) desgl. aber mit verdünnter Salzs. ausgewaschen u. geglüht.	3,87 p. c.	728,0
5) aus krystall. salpetersaurem Uranoxyd, welches aus dem vorigen Präparat erst dargestellt war;	4,01 p. c.	697,7
6) durch Glühen von Uranoxyd-Ammoniak;	3,83 p. c.	736,2
7) durch Glühen von oxalsaurem Uranoxyd-Ammoniak;	3,925 „	715,9
8) durch Glühen oxals. Uranoxyds an der Luft;	4,42 p. c.	620,8
9) desgl.	4,42 p. c.	620,8
10) desgl.	4,44 p. c.	617,4
11) durch Glühen des aus grünem Uranchlorür durch Ammoniak gefällten Oxydulhydrats;	3,94 p. c.	711,8
12) durch Glühen des aus grünem Uranchlorür gefällten oxalsauren Uranoxyduls.	4,67 p. c.	580,4

Man sieht also, dass auf dem angegebenen Wege ein genaues Resultat nicht zu erlangen ist. Andere Methoden zu Atomgewichtsbestimmung des Urans dürften schwer aufzufinden sein. Der Verf. hat durch Fällung eines Gemisches von salpetersaurem Silberoxyd in Ueberschuss mit salpetersaurem Uranoxyd durch Ammoniak ein Silberoxyd-Uranoxyd darzustellen gesucht. Der erhaltene orangerothe, beim Erhitzen bis 180° im trocknen Vacuo sich nicht verändernde N. hatte jedoch keine constante Zusammensetzung, zwei Versuche gaben

Digitized by Google

24,65 und 27,89 p. c. AgO. In den folgenden Versuchen hat sich der Verf. nun Peligot angeschlossen und mit ihm das Atomgewicht 750 den Rechnungen zu Grunde gelegt.

Uranchlorür. Bei der Darstellung hat es der Verf. zweckmässig gefunden, das Oxydul mit weniger als dem vierten Theile seines Gewichts an Kohlenpulver zu vermischen. Es reicht $^1/_{10}$ — $^1/_8$ Kohle vollkommen hin, man erhält das Chlorür weniger mit überschüssiger Kohle gemengt, und findet es grösstentheils an der Stelle des Gefässes, an der die Mischung sich befand, als eine an der Oberfläche krystallisirte feste Masse. Es ist übrigens so wenig flüchtig, dass man keiner Vorlage bedarf. Bei dieser Operation bildete sich jedesmal eine, jedoch verhältnissmässig nur sehr geringe Menge Uranchlorid, in Form feiner langer citronengelber Nadeln, an der Stelle der Röhre, an welcher das Chlorgas eintrat. Diese Krystalle zerfliessen an der Luft äusserst schnell zu einer gelben Flüssigkeit.

Das Uranchlorür löst sich in Wasser mit starker Wärmeentwicklung und unter zischendem Geräusch auf, und wird dabei ohne Zweifel, gleich dem Chlormagnesium, Chloraluminium und anderen flüchtigen Chloriden zersetzt. Erhitzt man die Auflösung oder dampft sie ab, so scheidet sich unter Entwicklung von Chlorwasserstoffsäure ein schwarzes Pulver ab, welches man nicht abfiltriren und auswaschen kann. Es ist wahrscheinlich Uranoxydul. Die übrigen Verhältnisse des Uranchlorürs sind hinreichend bekannt.

Uranbromür, dargestellt durch Auflösen von Uranoxydulhydrat in Bromwasserstoffsäure und Eintrocknen über Schwefelsäure, bildet eine grüne, undeutlich krystallinische, zerfliessliche Salzmasse. Es enthält 34,41 p. c. Uran, ist also = $UBr_2 + 4aq.$

Uranjodür, auf gleiche Art dargestellt, bildet eine beim Verdunsten Jod entwickelnde dunkelgrüne Lösung, die beim Abdampfen eine schwarze, krystallinische, in W. mit brauner Farbe klar auflösliche, nach ihrem Verhalten zu Kali viel Uranjodid enthaltende Masse hinterlässt.

Urancyanür. Blausäure löst weder Uranoxydulhydrat auf, noch fällt sie Uransalze. Cyankalium fällt aus Uranchlorür unter Blausäureentwicklung alles Uran vollständig als reines schwarzes Oxydoxydulhydrat ohne Spur von Cyangehalt.

Uransulfocyanür: Uranoxydulhydrat löst sich mit grüner Farbe in Schwefelblaus. auf, beim Verdunsten bleibt eine dunkelgrüne krystallinische Salzmasse, die indessen schon etwas Oxydoxydul und Sulfocyanid enthält.

Uraneisencyanür: Kaliumeisencyanür fällt Uranoxydulsalze hellbraun, in Salzsäure und Salpetersäure wenig, in Königswasser mit grüner Farbe als Uranchlorid auflöslich; durch Kochen mit Kali wird der Niederschlag unter Abscheidung von Uranoxydul zersetzt. — Wird bei der Fällung Uranchlorür zu einem Ueberschusse von Kaliumeisencyanür gegeben, so enthält das Filtrat noch etwas Uran und daneben Kaliumeisencyanid, denn es fällt Eisenoxydsalze blau und setzt beim

Digitized by Google

Stehen Berlinerblau ab. Der Niederschlag enthält gleiche Atome Uran und Eisen und nur 1,7 p. c. Kalium.

Kieseluranfluorür: Uranchlorür wird von Kieselfluorwasserstoffsäure blaugrün gefällt, ohne völlige Entfärbung der Flüssigkeit. Der Niederschlag ist nach dem Trocknen in Säuren wenig löslich, durch Kochen mit Kali unveränderlich, an der Luft erhitzt giebt er Wasser, Flusssäure und ein Kieselsäuresublimat.

Schwefelsaures Uranoxydul: Analyse und Berechnung dieses Salzes stellt sich jetzt so:

UO	45,0—46,9	1	47,19
SO_3	27,2—29,7	1	27,82
Aq		4	24,99

Basisch schwefelsaures Uranoxydul. Die nachträgliche Berechnung früherer Analysen giebt folgende Resultate:

UO	68,31		2	66,97
SO_3	19,99	20,28	1	19,74
Aq			3	13,29
				100,00

Schwefelsaures Uranoxydul-Kali kryst. bei freiwilliger Verdunstung einer gemischten Auflösung beider Salze in einer grünen, schwerlöslichen, schon vor dem Glühen sich zersetzenden Salzkruste; es besteht aus:

UO	44,21	2	43,53
SO_3		3	38,49
KaO	15,29	1	15,10
Aq		1	2,88
			100,00

Schwefelsaures Uranoxydul-Ammoniak bildet leichtlösliche, dunkelgrüne, kuglich gruppirte Krystalle, deren Lösung in der Hitze ein basisches Salz abscheidet. Es besteht aus:

UO	41,73	1	39,00
SO_3	43,15	2	45,99
N_2H_6	9,09	1	9,84
Aq		1	5,17
			100,00

Schwefligs. Uranoxydul: Uranchlorür wird von schwefligs. Natron unter Entwicklung von schwefliger Säure gefällt. Der Niederschlag ist ein graugrünes, basisches, in Säure leichtlösliches Salz; das Filtrat ist grün und lässt während des Verfliegens der freien schwefligen Säure das schwefligsaure Uranoxydul fallen. In der Hitze zersetzt sich das Salz unter Zurücklassung von Oxydul oder, bei Luftzutritt, Oxydoxydul. Es besteht aus:

Digitized by Google

UO	72,03	2	72,08
SO_3	16,66	1	17,24
Aq		2	9,68
			100,00

Unterschwefligs. Uranoxydul scheint nicht zu existiren. Uranchlorür giebt mit unterschwefligsaurem Natron unter schwefligsaurem Geruche einen grünen Niederschlag, welcher durch Salzsäure unter Entwicklung von schwefliger Säure und Abscheidung von Schwefel zersetzt wird. Das gelbgrüne Filtrat trübt sich durch ausgeschiedenen Schwefel.

Phosphorsaures Uranoxydul: Uranchlorür wird von phosphorsaurem Natron im Ueberschusse unter völliger Entfärbung der Flüssigkeit gelatinös grün gefällt; der Niederschlag ist nur in concentrirter Salzsäure löslich, wird durch Erhitzen mit Ammoniak gar nicht afficirt, während Kali fast reines Uranoxydul abscheidet. Der Niederschlag besteht aus:

UO	59,62	2	58,03
P_2O_3		1	30,45
Aq	11,43	3	11,52
			100,00

Der durch pyrophosphorsaures Natron entstehende Niederschlag hat ganz dieselbe Zusammensetzung, denn er verliert durch Glühen 12,65 p. c. Wasser.

Borsaures Uranoxydul. Borax fällt aus dem Uranchlorür fast reines graugrünes Oxydulhydrat, welches an der Luft schnell schwarz und später gelb wird.

Kohlensaures Uranoxydul. Kohlensaure Alkalien fällen aus Uranoxydulsalzen unter Entwicklung von Kohlensäure nur Oxydulhydrat, doch löst sich der Niederschlag zum Th. im Ueberschusse des Fällungsmittels mit grüner Farbe auf. Beim Verdampfen in gelinder Wärme entwickelt diese Lösung Kohlensäure und es scheidet sich Oxydoxydulhydrat und zuletzt Oxyd-Ammoniak ab.

Oxalsaures Uranoxydul, *a*) neutrales, wird aus Uranchlorür durch Oxalsäure gefällt. Graugrün, pulverig, z. Th. in Oxals. löslich, in Salzsäure schwerlöslich, durch Alkalien leicht zersetzbar, giebt in der Hitze Wasser, Oxalsäure, Kohlenoxyd, Kohlensäure und Uranoxydul; es besteht aus:

UO	54,24	54,34	54,43	1	51,91
C_2O_3	27,44		27,69	1	27,48
Aq		17,30		3	20,61
					100,00

b) saures, entsteht durch Kochen des neutralen Salzes mit Oxals. und Wasser, verbindet sich aber mit dem neutralen Salze zu einer nur durch die Analyse zu unterscheidenden Doppelverbindung; diese besteht aus:

Digitized by Google

UO	52,10	2	51,91
C_2O_3	41,12	3	41,22
Aq		2	6,87
			100,00

= UO, C_2 O_3 + UO, 2 C_2 O_3 + 2aq. Die abfiltrirte Flüssigkeit enthält kein Uran. — Dagegen bildet sich das reine saure Salz, wenn man wenig frisch gefälltes Uranoxydulhydrat in Oxalsäurelösung bringt; es entsteht erst eine klare grüne Lösung und erst bei weiterem Zusatze fällt obige Verbindung nieder.

Oxalsaures Uranoxydul-Kali, ein durch Kochen von Oxydulhydrat mit saurem oxalsaurem Kali und Wasser entstehendes, unlösliches, pulveriges Doppelsalz, besteht aus:

UO	49,60	5	49,05
C_2O_3		6	31,16
KO	7,10	1	6,81
Aq	13,08	10	12,98
			100,00

Oxalsaures Uranoxydul-Ammoniak: Uranoxydulhydrat giebt mit saurem oxalsaurem Ammoniak eine grüne Lösung, aus der beim Verdunsten erst oxalsaures Ammoniak, dann aber das Doppelsalz krystallisirt, welches schwer von anhängendem oxalsaurem Ammoniak zu befreien ist. Eine Analyse gab:

UO	37,65	1	38,82
C_2O_3	39,44	2	41,11
N_2H_6	11,02	1	9,79
Aq		2	10,28
			100,00

Chlorsaures Uranoxydul: Uranoxydulhydrat giebt mit Chlorsäure eine grüne, sich in der Wärme schnell unter Entwicklung von Chlor und Bildung von Uranchlorid gelb färbende Lösung.

Ueberchlorsaures Uranoxydul: dunkelgrüne Lösung, die man nicht ohne Bildung von Salzsäure und Uranoxydul zur Trockne bringen kann.

Bromsaures Uranoxydul existirt nicht; mischt man Broms. Kali und Uranchlorür, so wird die Flüssigkeit gelb, indem freies Brom und Uranbromid entstehen.

Jodsaures Uranoxydul existirt nur vorübergehend; Uranchlorür wird nämlich von jodsaurem Natron hellgrün gefällt, der Niederschlag wird erst bei Ueberschuss des Fällungsmittels constant, färbt sich aber bald weiss, indem die Flüssigkeit gelb wird und freies Jod enthält. Er hat sich dann in jodsaures Uranoxyd verwandelt. Dieses ist gelblichweiss, in Salpetersäure schwer löslich, durch Kali zersetzbar, giebt in der Hitze Jod, Sauerstoff und Uranoxydoxydul. Es enthält Wasser, welches es nur schwer vollständig abgiebt. Nach

Digitized by Google

einem Versuche enthält es 40,13 p. c. Uranoxyd; die Formel $U_2 O_3$, $J_2 O_5$, 5 aq. würde 40,52 verlangen.

Ueberjodsaures Uranoxydul fällt zwar bei Vermischung von Uranchlorür mit überjodsaurem Kali nieder, wird aber bald gelblichweiss und löst sich beim Erhitzen in der Flüssigkeit als jodsaures Uranoxyd auf.

Arseniksaures Uranoxydul entsteht durch doppelte Zersezzung als ein in Salzsäure löslicher, durch Kali zersetzbarer grüner Niederschlag, welcher in der Hitze Wasser und später etwas arsenige Säure giebt. Löst man ihn in Salzsäure und fällt die Lösung mit Ammoniak, so enthält das Filtrat Arseniksäure, so dass also der N. ein mehr basisches Salz sein muss. Das ursprüngliche Salz enthält 12,54 p. c. Wasser, die Formel $2UO, As_2 O_5 + 4$ aq. fordert 12,53.

Antimonsaures Uranoxydul entsteht durch Fällung von Uranchlorür mit neutralem antimonsaurem Kali als ein gelatinöser, grüner, im Ueberschusse des Uranchlorürs löslicher Niederschlag; es löst sich nur in concentrirter Salzsäure beim Erhitzen, Wasser fällt aus der Lösung Antimonsäure; von Salpetersäure wird es unter Abscheidung der Säure oxydirt, von Kali zersetzt. Es besteht aus:

UO	34,94	5	34,62
Sb_2O_5		3	51,64
Aq	14,75	15	13,74
			100,00

Wolframsaures Uranoxydul. Zweifach wolframsaures Ammoniak giebt mit Uranchlorür einen bräunlichen Niederschlag, wobei ¼ der Säure in Verbindung mit Uranoxydul in der Flüssigkeit zurückbleibt. Der Niederschlag färbt sich beim Erhitzen mit Salzsäure blau und löst sich dann mit grüner Farbe auf, aus der Lösung fällen Alkalien oxydhaltiges Oxydul. Salpetersäure oxydirt das Salz unter Abscheidung gelber uranhaltiger Wolframsäure. Schwefelsäure wirkt nicht auflösend. Alkalien zerlegen in der Hitze den frisch gefällten Niederschlag vollständig. Er besteht aus:

UO	25,88	2	24,91
WO_3	64,84	3	65,19
Aq	9,25	6	9,90
	99,97		100,00

Molybdänsaures Uranoxydul. Setzt man neutrales molybdänsaures Ammoniak zu Uranchlorür, so entsteht ein dunkelgrünschwarzer Niederschlag und eine dunkelblaue Flüssigkeit. Anhaltendes Waschen mit heissem Wasser entfernt das mit niedergefallene molybdänsaure Molybdänoxyd aus dem Niederschlage, der dann ein bräunliches Gemenge von molybdänsaurem Uranoxydul und molybdänsaurem Uranoxyd darstellt, welches mit heisser Salzsäure eine grüne, beim Verdünnen gelb werdende Lösung giebt, an kochende Kalilauge Molybdänsäure abtritt, während ein dunkles Uranoxydul abgeschieden wird.

Digitized by Google

Es ist nicht gut möglich, das Verhältniss von Oxyd und Oxydul sicher zu bestimmen. — Setzt man zu dem blauen Filtrate von oben mehr molybdänsaures Ammoniak, so fällt ein dunkelblaues Gemenge von molybdänsaurem Molybdänoxyd und molybdäns. Uranoxyd. — Aus molybdänsaurem Ammoniak wird umgekehrt durch wenig Uranchlorür ein bräunlicher, schnell dunkelgrün werdender, beim Erhitzen sich wieder auflösender Niederschlag gefällt.

Chromsaures Uranoxydul. Neutrales chromsaures Kali giebt mit Uranchlorür einen gelbbraunen, im Anfange sich wieder auflösenden Niederschlag, der beim Auswaschen eine tief rothgelbe Flüssigkeit durchlaufen lässt. Kalilauge zieht Chromsäure aus und lässt ein in Salzsäure mit grüner Farbe lösliches Gemenge von Chromoxyd, Uranoxyd und Uranoxydul zurück. Der Niederschlag scheint ein ziemlich constantes Gemenge von chroms. Uranoxyd und Chromoxyd-Uranoxydul zu sein. Er giebt 24,7—23,7 p. c. Chromoxyd, 54,45—53,38 p. c. Uranoxyd und 18,5 p. c. Glühverlust. — Das Filtrat enthält Chromsäure und viel Uranoxyd.

Weinsaures Uranoxydul entsteht als graugrüner, leicht auszuwaschender Niederschlag durch Fällung von Uranchlorür mit Weinsäure. Es ist in Salzsäure leicht, in Weinsäure wenig löslich, mit letzterer bildet er ein leichtlösliches saures Salz, dessen Lösung von Alkalien nicht gefällt wird, während Ammoniak aus der salzsauren Lösung des unlöslichen Salzes das unveränderte Salz zu fällen scheint. Das Salz besteht aus:

	bei 100°				lufttrocken.	
U O	59,57	3	58,37	52,56	3	52,31
C	13,12	8	13,73		8	
H	1,08	8	1,14		8	38,85
O	21,81	10	22,90		10	
Aq	3,75	1½	3,86	15,51	6	13,84
	99,44		100,00			100,00

Weinsaures Uranoxydul-Kali. Neutrales weinsaures Kali fällt aus Uranchlorür das vorige Salz, das Filtrat ist aber stärker gefärbt und setzt Weinstein ab. — Das noch feuchte weinsaure Uranoxydul löst sich in einer Lösung von weinsaurem Kali in der Wärme mit dunkelbrauner Farbe auf; beim Verdunsten kryst. erst Weinstein und dann erhält man eine schwarze, glänzende Masse, die man durch Wiederauflösen in wenig Wasser reinigt. — Auch durch Kochen von frisch gefälltem Uranoxydulhydrat mit Weinstein und Wasser erhält man das Doppelsalz. Die Lösung des Doppelsalzes wird von Kali, aber nicht von Ammoniak und kohlensauren Alkalien gefällt. Es besteht aus:

U O	48,32	5	47,51
K O	13,15	2	13,19
$C_4H_4O_5$		4	36,78
Aq		2	2,52
			100,00

Digitized by Google

Es existirt auch ein weinsaures Uranoxydul-Ammoniak von ganz gleichen Eigenschaften.

Essigsaures Uranoxydul. Die Lösung des Uranoxydulhydrats in Essigsäure giebt bei freiwilliger Verdunstung eine grüne Salzmasse von feinen warzenförmig gruppirten Nadeln, die aber stark oxydhaltig sind. Beim Verdampfen scheidet sich der grösste Theil der Basis als Oxydoxydul ab.

Ameisensaures Uranoxydul, ein grüner Niederschlag, der sich im Ueberschusse des ameisensauren Natrons mit grüner Farbe auflöst.

Bernsteinsaures Uranoxydul, ein dunkelgrüner schwerlöslicher Niederschlag.

Schwefeluran. Tröpfelt man Uranchlorür in überschüssiges Schwefelwasserstoffammoniak, so entsteht unter Schwefelwasserstoffentwicklung ein schwärzlicher, beim Auswaschen oberflächlich grau werdender Niederschlag, welcher getrocknet beim Erhitzen unter Luftausschluss Wasser und Schwefel und einen fast schwefelfreien Rückstand giebt, also ein Gemenge von Schwefel und Uranoxydulhydrat ist. *(Pogg. Annal. LIX. p.* 1—35.*)*

Ueber die essigsauren Doppelsalze des Uranoxyds und einige Verbindungen des Uranoxyds mit Basen, von Wertheim.

Das zu den Untersuchungen verwendete essigsaure Uranoxyd wurde folgendermaassen dargestellt: Die Pechblende wurde, fein gepulvert, mit verdünnter Salpetersäure erwärmt, wobei die darin vorkommenden kieselsauren Verbindungen der Gangart und Schwefel ungelöst blieben. In die abfiltrirte Auflösung des Uranoxyds, worin noch Eisenoxyd, Kobaltoxyd, Manganoxyd, Bleioxyd, Kupferoxyd und arsenige Säure enthalten waren, wurde Schwefelwasserstoffgas geleitet, wodurch Schwefelblei, Schwefelkupfer und Schwefelarsenik gefällt wurden. Die abfiltrirte Auflösung wurde darauf zur Trockne abgedampft und die trockne Masse mit Wasser aufgelöst, wobei die Oxyde des Eisens, Kobalts und Mangans zurückblieben. Das erhaltene salpetersaure Uranoxyd wurde durch öfteres Umkrystallisiren von nicht vollständig abgeschiedenem salpetersaurem Kupferoxyd gereinigt und die reinen Krystalle so lange erhitzt, bis ein kleiner Theil des Uranoxyds sich reducirte. Die gelbrothe Masse, mit Essigsäure erwärmt, gab beim Erkalten sehr schöne Krystalle von essigsaurem Uranoxyd, das weit schwerlöslicher ist als das ausser demselben noch in der Auflösung enthaltene salpetersaure Uranoxyd.

Zur Darstellung der essigsauren Doppelsalze wurde die Auflösung des essigsauren Uranoxyds unter Digestion so lange mit den kohlensauren Salzen der entsprechenden Metalloxyde versetzt, bis sich eine

Digitized by Google

Uranoxydverbindung auszuscheiden anfing, welche durch Zusatz von etwas Essigsäure wieder gelöst wurde. Beim Erkalten der warmen Auflösung erhält man die meisten dieser Doppelsalze in gut bestimmbaren Krystallen. Ein kleiner Ueberschuss der andern essigsauren Base ist bei der Krystallisation eher zweckmässig als schädlich, eben so ein Ueberschuss von Essigsäure. Ausserdem gewinnt man diese Doppelsalze leicht, wenn eine Auflösung von salpetersaurem Uranoxyd so lange mit den kohlensauren Salzen der entsprechenden Metalloxyde gekocht wird, bis alles Uranoxyd gefällt ist, wobei man bei nachherigem Auflösen des Niederschlages in Essigsäure die richtigen atomistischen Verhältnisse für das darzustellende Doppelsalz schon an sich erhält, da das Uranoxyd sich stets als eine bestimmte Verbindung mit dem Fällungsmittel ausscheidet.

Bei der Untersuchung der Zusammensetzung dieser Doppelsalze wurde der Wassergehalt durch Erhitzen derselben bis 275° C. im Sandbade bestimmt, bei welcher Temperatur sich die Essigsäure noch nicht zersetzt. Ausserdem wurde der Rückstand der Salze bei Verjagung der Essigsäure durch Glühen bestimmt. Die Analyse dieser Doppelsalze wurde bei den meisten derselben nach der gewöhnlichen Methode mit Baryterde gemacht, indem in der Auflösung die Essigsäure an Baryt gebunden und sodann Kohlensäure durchgeleitet wurde. Aus den durch Abdampfen und Glühen des essigsauren Baryts und der andern essigsauren Base erhaltenen kohlensauren Salzen wurde die Essigsäure und die im Doppelsalze enthaltene andere Base bestimmt. Der in der Auflösung des Salzes durch Baryterde erhaltene Niederschlag von Uranoxyd-Baryt und kohlensaurem Baryt wurde in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst, der Baryt durch Schwefelsäure entfernt, sodann das Uranoxyd unter Digestion mit Ammoniak gefällt und aus dem durch Glühen des Niederschlages erhaltenen grünen Körper (Uranoxyduloxyd) das Uranoxyd berechnet. Man bediente sich dabei des aus der Analyse des essigsauren Uranoxyd-Natrons abgeleiteten Atomgewichts. Dieses Salz, bei 200° im Sandbade getrocknet, giebt nämlich im Mittel von 3 wenig abweichenden Versuchen beim Glühen 67,5 p. c. reines Uranoxyd-Natron, enthält also 32,5 p. c. Essigsäure. Nimmt man nun an, das Doppelsalz sei $= NaO, \overline{A} + 2\ (U_2 O_3, \overline{A})$, so sind 32,5 p. c. Essigs. = 3 At., also 32,5 : 67,5 = 1912,5 : 3976,3. Zieht man von letzterer Zahl 390,9 als 1 Atom Natron ab, so bleibt 3585,4 für 2 Atome Uranoxyd; wenn also das Uranoxyd $= U_2 O_3$, so ist das Atomgewicht des Urans = 746,35, das des Oxyduls = 846,35, des Oxyds = 1792,7, des grünen Oxydoxyduls $(UO, U_2 O_3)$ = 2639,05, und es enthält das Oxydul 11,81, das Oxyd 16,73, das Oxydoxydul 15,15 p. c. Sauerstoff und 100 Th. Oxydoxydul entsprechen 101,89 Oxyd.

Essigsaures Uranoxyd besteht in 2 Formen; die eine mit 2 At. Wasser krystallisirt aus sehr sauren Lösungen in schiefen rhombischen Prismen, welche beim Uebergiessen mit Wasser Uranoxydhydrat fallen lassen. Sie besteht aus:

Digitized by Google

$\underline{U_2O_3}$	67,35	66,93	1 =	1792,7	67,52
$\overline{A}$	24,40	23,93	1 =	637,5	24,01
Aq	8,32		2 =	225,0	8,47
	100,07			2655,2	100,00

Die zweite Form krystallisirt aus nicht zu concentrirten Auflösungen unter 10° C. in Quadratoctaëdern mit vorherrschender Endfläche, welche bei 100° 1 Atom Wasser, bei 275° noch 2 Atome verlieren. Sie bestehen aus:

$\underline{U_2O_3}$	64,61	64,67	1 =	1792,7	64,77
$\overline{A}$	23,59	23,51	1 =	637,5	23,03
Aq	11,79		3 =	337,5	12,20
	99,99			2767,7	100,00

Essigsaures Uranoxyd-Kali, krystallisirt in quadratischen Prismen mit Quadratoctaëderflächen, ist in kaltem Wasser leicht löslich, lässt beim Kochen Uranoxyd-Kali fallen; die Krystalle verwittern mit der Zeit. Bei 275° geben sie ihr Wasser ab und werden gelblich roth. Das Salz besteht aus:

$\underline{U_2O_3}$	56,08	56,45	2 =	3585,4	56,80
$\overline{A}$	29,04	30,77	3 =	1912,5	30,30
KaO	9,17	9,27	1 =	589,9	9,34
Aq	3,74		2 =	225,0	3,56
				6312,8	100,00

Essigsaures Uranoxyd-Natron bildet reguläre Tetraeder mit Ecken, welche durch die Flächen des Rhombendodecaëders abgestumpft sind; enthält kein Krystallwasser, hinterlässt beim Glühen reines Uranoxyd-Natron. Besteht aus:

$\underline{U_2O_3}$	60,68	60,30	60,29	2 =	3585,4	60,88
$\overline{A}$	32,70	31,57	32,19	3 =	1912,5	32,49
NaO	6,32	6,25	6,52	1 =	390,9	6,63
					5888,8	100,00

Essigsaures Uranoxyd-Ammoniak krystallisirt in dünnen, leichtlöslichen, gelben, seidenglänzenden Nadeln, wird im Kochen nicht zersetzt.

$\underline{U_2O_3}$	55,14	55,13	2 =	3585,4	55,16
$\underline{N_2H_6O}$	5,24		1 =	326,9	5,03
$\overline{A}$	29,62		3 =	1912,5	29,43
Aq	10,00	10,75	6 =	675,0	10,38
				6499,8	100,00

Digitized by Google

Essigsaure Uranoxyd-Baryt; gelbe unansehnliche, leichtlösliche Flittern; giebt bei 275° sein Wasser ab und hinterlässt beim Glühen dunkelorangerothen Uranoxyd-Baryt. Besteht aus:

U_2O_3	50,02	50,28	2 =	3585,4	50,30
$\overline{A}$	26,78	26,99	3 =	1912,5	26,83
BaO	13,35	13,61	1 =	956,9	13,41
Aq	9,23		6 =	675,0	9,46
				7129,8	100,00

Die Doppelsalze mit Kalk und Strontian scheinen keine bestimmte Krystallform zu haben, man erhält sie ebenfalls durch Wiederauflösung der entsprechenden Uranoxydverbindungen in Essigsäure; sie sind sehr leicht löslich.

Essigsaures Uranoxyd-Magnesia krystallisirt in einer Combination des Rhombenoctaëders mit dem rectangulären Prisma. Beim Glühen hinterlässt es gelbbraune Uranoxyd-Magnesia, die in der Reductionsflamme des Löthrohrs vorübergehend grünlich wird. Besteht aus:

U_2O_3	53,83	53,86	2 =	3585,4	53,86
$\overline{A}$	28,94	29,43	3 =	1912,5	28,73
MgO	3,77	3,98	1 =	258,4	3,88
Aq	13,89	13,75	8 =	900,0	13,53
				6656,3	100,00

Essigsaure Uranoxyd-Silberoxyd, bildet grünliche, dem Kalisalze isomorphe Krystalle, lässt beim Kochen mit Wasser rothes Uranoxyd-Silberoxyd fallen, hinterlässt beim Glühen gelbes Uranoxyd-Silberoxyd, das durch Salzsäure in Chlorsilber und Uranchlorid zerlegt wird; etwaige schwarze Färbung des Rückstandes rührt nur von Kohle her. Das Wasser wird erst bei 275° C. vollständig abgegeben. Das Salz besteht aus:

U_2O_3	50,08	49,06	50,82	2 =	3585,4	49,98
$\overline{A}$	26,22	26,50	26,15	3 =	1912,5	26,66
AgO	20,21	20,11	19,51	1 =	1451,6	20,23
Aq	3,20			2 =	225,0	3,13
					7174,5	100,00

Essigsaures Uranoxyd-Bleioxyd krystallisirt in blassgelben Nadelbüscheln aus einer concentrirten Lösung beider zu gleichen Theilen gemengter und mit etwas Essigsäure angesäuerter Salze, ist leichtlöslich, giebt bei 275° sein Wasser ab und hinterlässt im Glühen braunes Bleioxyd-Uranoxyd; seine Zusammensetzung weicht von der der anderen Doppelsalze ab:

U_2O_3	34,93	34,92	1 =	1792,7	34,89
$\overline{A}$	24,81	25,06	2 =	1275,0	24,82

Digitized by Google

PbO	27,14	27,14	1 =	1394,5	27,15
Aq	13,12	12,91	6 =	675,0	13,14
				5137,2	100,00

Es gelang weder durch Krystallisation in höherer Temperatur, noch durch Zusatz von überschüssigem essigsaurem Uranoxyd, noch durch Digestion mit schwach geglühtem salpetersaurem Uranoxyd ein den anderen Doppelsalzen entsprechendes essigs. Uranoxyd-Bleioxyd darzustellen.

Essigsaures Uranoxyd-Zinkoxyd krystallisirt gut, giebt beim Glühen ein Gemenge von Uranoxyd-Zinkoxyd mit Uranoxydoxydul, da ein Theil des Zinks reducirt und verflüchtigt wird. Bei 250° verliert es sein Wasser und wird schmutziggelb. Es besteht aus:

U_2O_3	56,50	2 =	3585,4	56,56
Ā	29,43	3 =	1912,5	30,18
ZnO	7,79	1 =	503,2	7,94
Aq	5,88	3 =	337,5	5,32
			6338,6	100,00

Mit Kupferoxydul, Kupferoxyd, Quecksilberoxydul, Quecksilberoxyd und Eisenoxydul konnte man keine essigsauren Doppelsalze des Uranoxyds darstellen.

Uranoxyd-Kali, sowohl das durch Glühen des essigsauren Doppelsalzes, als das durch Fällen mit Kali erhaltene, ist durch Kochen mit W. nicht zersetzbar, wird durch Glühen mit Oxalsäure unter Luftausschluss zu Uranoxydul und kohlensaurem Kali zersetzt und hat folgende constante Zusammensetzung:

U_2O_3	85,86	85,73	85,65	2 =	3585,4	85,88
KaO	13,97	14,09	13,91	1 =	589,9	14,12
					4175,3	100,00

Uranoxyd-Baryt, sowohl durch Fällen des Uranoxyds mit Aetzbaryt als durch Glühen des essigsauren Doppelsalzes erhalten, besteht aus:

U_2O_3	77,64	78,14	2 =	3585,4	78,94
BaO	21,87	20,99	1 =	956,9	21,06
				4542,3	100,00

Uranoxyd-Bleioxyd erhielt man, indem eine Lösung von essigsaurem Uranoxyd mit frisch gefälltem kohlensauren Bleioxyd bis zu Abscheidung eines orangerothen Niederschlags gekocht und der N. noch etwas mit essigsaurem Uranoxyd erhitzt wurde. Der geglühte Niederschlag ist braunroth, wird aber allmälig wieder orange. Im Porcellanofen wird er strohgelb, ohne eine Reduction zu erleiden. In Essigsäure gelöst giebt er das beschriebene Doppelsalz und ausserdem noch reines essigsaures Uranoxyd. Er besteht aus:

Digitized by Google

U_2O_3	71,02	2 =	3585,4	71,99
PbO	28,79	1 =	1394,5	28,01
			4979,9	100,00

(Journ. f. prakt. Chem. XXIX. p. 209—231.)

Darstellung und Zusammensetzung des Uranoxydhydrats nach Malaguti.

Man löse reines salpeters. Uranoxyd in absolutem Alkohol auf und dampfe bei gelinder Hitze ein, so dass die Flüssigkeit nicht ins Kochen geräth. So wie die Masse bis zu einem bestimmten Punkte der Concentration gelangt, tritt eine heftige Bewegung ein und es entwickelt sich Salpeteräther, salpetrigsaure Dämpfe, begleitet von einem Geruche nach Aldehyd und Ameisensäure. Der Rückstand von dieser so lebhaften Einwirkung ist eine gelblich-orangefarbene schwammige Masse, welche durch Wasser sich in zwei Substanzen trennen lässt, von denen die eine auflöslich (unzersetztes salpetersaures Uranoxyd) und die andere unlöslich und schön zeisiggelb gefärbt ist; die letztere Substanz wird mit kochendem Wasser gut ausgewaschen, bis keine saure Reaction mehr Statt findet, und bildet jetzt die Verbindung des Uranoxyds mit 1 Atom Wasser.

Das specif. Gewicht des Uranoxydhydrats bei + 15° C. ist = 5,926; in der Glasröhre erhitzt giebt es neutrales Wasser und wird braun. In kalter Salpetersäure löst es sich leicht auf. Da beim Erhitzen an der Luft wechselnde Gemenge von schwarzem und olivenfarbigem Oxydoxydul entstehen, kann man auf diese Weise den Wassergehalt nicht bestimmen. Man muss daher das Hydrat in einem Strome trockner Luft in der Glasröhre erhitzen und das entwickelte Wasser in Chlorcalcium auffangen. Drei Versuche gaben 6,36; 6,07; 6,00 pCt. W., die Formel U_2O_3, H_2O fordert 5,88. Man ist selbst im gut regulirten Metallbade nicht im Stande, das Hydrat ohne Sauerstoffverlust vollständig zu entwässern. *(J. f. pr. Chem. XXIX. pag. 231—234.)*

Kleinere Mittheilungen.

Untersuchung des Johannisbrods, von Reinsch. Der Verf. fand in 1000 Th. der Schalen: 120 Wasser, 62 Pflanzenfaser, 412 Traubenzucker, 208 Eiweiss, Pflanzenleim und etwas Kali, 104 Gummi u. rothen Farbstoff, 72 Pectin, 20 Gerbstoff, übrigens Chlorophyll, fettes Oel, Stärke. Die Kerne enthielten in 1000 Theilen: Schleim (in der äussern Haut) und Schleimgummi (im Innern) zusammen 448, Eiweiss, Gummi und Faser 337, Wasser 90, Stärke, Gerbstoff und Pflanzenleim 80, Zucker und Gerbstoff 21,

Digitized by Google

fettes Oel 15, Wachs und gelber Farbstoff 9. (*Jahrb. f. pr. Pharm. V. S.* 401—413.)

Unterscheidung von Holzgeist und Alkohol. In England ist neuerdings der Fall vorgekommen, dass mehrere sehr bedeutende Chemiker darüber nicht einig werden konnten, ob eine Flüssigkeit Alkohol oder Holzgeist oder ein Gemenge beider sei. 18 Fässer angeblich mit Naphtha (die englische Vulgärbenennung für den rohen Holzgeist) waren von einem Liverpooler Handelshause bei der dortigen Zollverwaltung declarirt worden. Es entstand der Verdacht, dass die Fässer Sprit statt Naphtha enthalten möchten. URE untersuchte eine Probe und erklärte den Inhalt für einen mit Holzsäure versetzten starken Weingeist, der durch blosse Rectification mit Pottasche in trinkbaren Branntwein umgewandelt werden könne. Demzufolge wurde auf die Fässer Beschlag gelegt. Nun entspann sich ein Process vorzüglich chemischer Natur, in dem URE nach wiederholten Proben bei seiner Ansicht stehen blieb. GRAHAM dagegen erklärte die Flüssigkeit für Holzgeist, der möglicherweise eine kleine, aber nicht abzuscheidende Menge Weingeist enthalte. URE wandte ein, dass die Flüssigkeit durch Destillation mit Schwefelsäure ein flüssiges wohlriechendes Destillat von Aether unter endlicher Schwärzung und Aufblähung des Rückstandes gegeben habe, also nicht Holzgeist sein könne. Er will dabei sogar ein sicheres, aber nicht bezeichnetes, Mittel aufgefunden haben, in 20 Minuten die Quantitätsverhältnisse jeden Gemenges von Holzgeist und Alkohol ohne Anwendung der Wärme zu bestimmen. BRANDE stimmte GRAHAM bei, dagegen fand URE an SCANLAN einen Genossen, der ebenfalls nur einen mit etwas Holzsäure versetzten Alkohol fand und aus dem rectificirten Producte alle gewöhnlichen Präparate des Alkohols mit Erfolg darstellte. Endlich gestand BRANDE seinen Irrthum ein. Es zeigte sich auch, dass unter dem falschen Namen Naphtha öfter Weingeist eingeschwärzt wird, besonders von Havre und New-York, Orten, welche den ganzen Verhältnissen ihrer Länder nach gewiss keinen Holzgeist ausführen, am wenigsten in solchen Mengen. Jene 18 Fass enthielten 2000 Gallonen, eine Quantität, die vielleicht bis jetzt im Ganzen noch nicht erzeugt worden ist. Dagegen ist roher Alkohol bekanntlich sehr billig in Nordamerika. (*Cond. med. Gaz.* 1843. *June p.* 362—365.)

Desinfection der Abtritte. Nach BOUSSINGAULT's sehr günstigem Berichte scheint dieses Problem durch die Methode von SIREY, nämlich Anwendung eines Gemenges von Kohle und einem schwefelsauren Metallsalze, z. B. schwefels. Eisen, vollständig gelöst zu sein. Auf den Kostenpunkt lässt sich der Bericht nicht ein. (*l'Institut No.* 498.)

Darstellung von unterschwefligs. Natron nach WALCHNER. Man mengt 1 ℔. möglichst trocknen und gepulverten kohlens. Natrons mit 10 Loth Schwefelblumen und erhitzt in einer Porcellanschale allmälig bis zum Schmelzen des Schwefels und fährt dann unter stetem Umrühren fort zu erhitzen, wobei die Masse unter schwachem Erglühen in schwefligs. Natron übergeht; dies wird in Wasser gelöst, filtrirt, sofort mit Schwefelblumen gekocht und nach abermaliger Filtration zum Krystallisiren gebracht. — Erhitzt man zu schnell, so brennt ein Theil des Schwefels ab, es bleibt etwas kohlensaures Natron unzersetzt, welches das unterschwefligs. Natron verunrei-

Digitized by Google

nigt, aber leicht davon getrennt werden kann. (*Ann. der Chem. und Pharm. XLVI. p.* 235—236.)

Kupferhaltige *Krystalli tartari* hat Walz jüngst aus einer sonst guten Materialhandlung erhalten. Der Kupfergehalt war nur unbedeutend, aber doch gross genug, dass die nur schwach ins Bläuliche ziehenden Krystalle mit Ammoniak eine blaue Lösung gaben. (*Jahrb. f. pr. Ph. V. S.* 368.)

Anzeiger.

Die Gebühren für die Zeile oder deren Raum sind 2 Ngr. — Alle angezeigten Bücher sind durch ***Leopold Voss*** in ***Leipzig*** zu beziehen.

Das

pharmaceutische Institut in Berlin,

welches, während der zehnjährigen Dauer seines Bestehens, mehre hundert junge Männer zu Mitgliedern zählte, hat den Zweck, Pharmaceuten, welche sich ihrer Studien und Prüfung wegen nach Berlin begeben wollen, bei diesem Vorhaben mit Rath und That an die Hand zu gehen, und sich ihrer überhaupt in aller Art anzunehmen. Stellung und Verhältnisse der Mitglieder des Instituts sind dem Standpunkte gebildeter Männer angemessen, und nichts weniger als beschränkend oder lästig, vornämlich beachtenswerth aber ist die Garantie, welche die Einrichtungen des Instituts für ein glückliches Bestehen der Prüfungen gewähren.

Die Bedingungen zur Aufnahme in die Anstalt, welche jederzeit, insbesondere aber Ostern und Michaelis im Jahre erfolgen kann, sind anerkannt billig, und von solcher Art, dass sie selbst für den minder Bemittelten kein Beweggrund sein können, ihn von dem Eintritte in die Anstalt abzuhalten. Auf portofreie Briefe werden sie gern mitgetheilt von dem unterzeichneten Vorsteher des Instituts.

Professor Dr. Lindes.

Offene Stellen für Apothekergehülfen.

Ein Provisor für eine Filialapotheke und drei Gehülfen werden auf Michaelis c. zu engagiren gesucht. Auf portofreie Anfragen ertheilt Näheres das Comptoir von

Clemens Warnecke in Braunschweig.

Das pharmaceutische Institut zu Dresden.

Den 9. October d. J. beginnt der Cursus des bevorstehenden Wintersemesters in unserm Institute. Wir eröffnen diess Denen, welche sich behufs ihrer theoretisch- und praktisch-**pharmaceutischen** Ausbildung unserer Leitung anzuvertrauen gesonnen sind.

Dresden, den 27. Julius 1843.

F. Holl, Dr. **O. R. Abendroth**, Dr.

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Hirschfeld.**

Digitized by Google

Pharmaceutisches

Central Blatt.

23. August 1843. № 38.

Redaction: Dr. A. Weinlig.

INHALT. Ueber die Gährung, von E. Mitscherlich. — Berzelius, über die Verbindungen des Posphors mit dem Schwefel. — Bemerkungen über Yttererde, von H. Rose.

KL. MITTH. Fettartige Substanz im Biere. — *Ung. Hyoscyami.* — Entstehung des Salicins. — Einwirkung von Chlor auf Schwefelcyanwasserstoff-Schwefelammonium.

Ueber die Gährung, von E. Mitscherlich.

Einleitungsweise spricht der Verf. über das Verhalten der Weinsäure gegen polarisirtes Licht. Ausser den von Biot angeführten Verbindungen hat er die leicht löslichen Doppelsalze des weinsauren Natrons mit der weinsauren arsenigten Säure und dem weinsauren Antimonoxyd benutzt; dieses besitzt ein mehr als siebenfach, jenes ein mehr als vierfach so grosses Drehungsvermögen bei derselben Menge von Weinsäure als das weinsaure Kali. Die Eigenschaft, die Polarisationsebene zu drehen, kommt nur der Weinsäure zu, u. hängt, wie man aus dem Verhältnisse der Krystallform des Quarzes zu seinem Drehungsvermögen zu schliessen berechtigt ist, von der Gruppirung der Atome ab. Traubensäure, Citronensäure, Bernsteinsäure und viele andere Säuren besitzen diese Eigenschaft weder für sich, noch in ihren Verbindungen. Eine erhöhte Temperatur vermehrt dieses Vermögen; verbindet man die Weinsäure mit Basen, so wird sie ebenfalls vermehrt, bei den angeführten beiden Doppelsalzen um mehr als das 20- und 35fache. Eben so durch Flüssigkeiten, welche ein Auflösungsvermögen darauf ausüben, wie Wasser. Entfernt man die Theile aber durch Flüssigkeiten, die der Auflösung der Säure selbst kein Wasser entziehen, so verändert dieses Vermögen sich nicht. Das polarisirte Licht ist demnach ein Mittel, um die Veränderung, welche in einer Atomengruppe Statt findet, wenn verschiedene Substanzen darauf einwirken, zu beobachten. Der Verf. ging von diesen Thatsachen zu der Vorstellung, welche man sich von der Wirkung der Contact-

Digitized by Google

substanzen machen könne, über, und hob besonders hervor, dass die Vermehrung der Drehungskraft der Weinsäure durch Basen hauptsächlich vom Atomgewichte und der Gwichtsmenge, und nicht von der chemischen Verwandtschaft derselben zu der Säure abhängig sei. Bei der Weinsäure lassen sich diese Erscheinungen am besten verfolgen. Die Kraft, womit die Zuckerarten die Polarisationsebene drehen, wird durch Basen gleichfalls verändert, und die Theorie der Umsetzung und Bildung derselben, so wie des Gährungsprocesses, nach welcher dabei Contactsubstanzen wirksam sind, wird durch diese Thatsache bestätigt und aufgeklärt.

Von drei Zuckerarten glaubt der Verf., dass sie gährungsfähig sind: vom Traubenzucker und Fruchtzucker ist es bekannt, und man kann es leicht beweisen, indem man sie vermittelst Hefe in Gährung versetzt, und die Flüssigkeit von Zeit zu Zeit vermittelst des polarisirten Lichts untersucht; man wird finden, dass die Drehungskraft der einen nach rechts und der andern nach links in dem Verhältnisse abnimmt, wie der Zucker zersetzt wird, ohne dass je bei der einen eine Drehung nach rechts oder bei der andern eine Drehung nach links eintritt. Von einer andern Zuckerart, die man mit dem Namen Caramel bezeichnen kann und die noch wenig studirt ist, kann man diess nicht mit derselben Sicherheit nachweisen. Diese Zuckerart erhält man, wenn man gewöhnlichen Rohrzucker mit ein wenig Wasser versetzt und dann in einem Chlorzinkbade allmälig einige Grade bis über 160° erhitzt. Die Auflösung desselben in Wasser ist alsdann so wenig gefärbt, dass sie vermittelst des polarisirten Lichts untersucht werden kann, auf welches sie durchaus kein Drehungsvermögen ausübt; dieser Zucker ist identisch mit dem, welchen man durch Schmelzen des Rohrzuckers, welches bei 160° Statt findet, erhält, den man aber, auf diese Art dargestellt, wegen seiner starken Färbung nicht gegen das polarisirte Licht untersuchen kann. Die Zuckerart, welche Ventzke und Soubeiran erhielten, indem sie lange Zeit eine Zukkerlösung einer etwas erhöhten Temperatur aussetzten, ist unstreitig dieselbe. Mit Hefe versetzt, geht sie in Gährung über; zu keiner Zeit dieses Processes drehte die Flüssigkeit die Polarisationsebene. In den Weinbeeren, deren Saft der Verf. untersuchte, war nur Fruchtzucker nachzuweisen; ob Traubenzucker überhaupt in den Weinbeeren oder in Früchten vorkomme, hofft er im nächsten Herbst zu untersuchen. Wird Fruchtzucker im Wasserbade so lange erhitzt, bis er kein Wasser mehr verliert, so besteht er aus C_{12} H_{24} O_{12}, auch der krystallisirte Traubenzucker, C_{12} H_{28} O_{14}, verliert im Wasserbade 2 Atome Wasser; wird er der Luft ausgesetzt, so zieht er dieses Wasser wieder an und krystallisirt. Wird entwässerter Fruchtzucker der Luft ausgesetzt, so zieht er allmälig Wasser aus derselben an, und ändert sich in Traubenzucker um; setzt man 2 Atome Wasser hinzu, so findet diess schneller Statt. So lange in der Flüssigkeit nichts Krystallisirtes sich gebildet hat, besteht sie aus Fruchtzucker, was krystallisirt ist dagegen Traubenzucker, so dass also, wie Biot dieses zuerst angegeben hat, durch die Kraft, womit der

Digitized by Google

Traubenzucker Krystallform annimmt, die Umsetzung der Atome des Fruchtzuckers bewirkt wird. Ob auf irgend eine andere Weise Fruchtzucker in Traubenzucker umgeändert werde, wagt der Verf. nicht mit Bestimmtheit anzugeben; es scheinen die bisherigen Angaben theils davon herzurühren, dass man andere Prüfungsmittel als das polarisirte Licht anwandte, theils davon, dass man bei einigen Versuchen das richtige Wasserverhältniss traf, bei anderen verfehlte. In der Pflanze, so wie ausserhalb derselben, geht Rohrzucker vermittelst Säuren in Fruchtzucker und dieser vermittelst Krystallisation in Traubenzucker über, die Stärke dagegen durch Säuren und Diastase zuerst in Dextrin und dann in Traubenzucker. Im Samen der Getreidearten, namentlich in dem von Roggen, Weizen oder Gerste fand der Verf., wenn er sie mit kaltem Wasser auszog, und mit schwefelsaurem Kupferoxyd und Kali prüfte, kaum 0,01 Proc. an Dextrin oder Zucker; eben so wenig in dem ausgepressten Safte der nicht verdorbenen Kartoffeln, lässt man aber die Flüssigkeiten nur kurze Zeit stehen, so enthalten sie nachweisbare Mengen von beiden. Die Umänderung geht so schnell vor sich, dass beim Maischprocesse in gut geleiteten Bierbrauereien die Stärke in zwei Stunden sich so vollständig in Dextrin und Zucker umändert, dass die Trübern nicht mehr durch Jod gebläut werden; wahrscheinlich ist im Samen der Getreidearten und in den Kartoffeln gar kein Dextrin und Zucker enthalten, und bei den bekannten Analysen erst während der Untersuchung gebildet.

Die Gährung wird durch ein vegetabilisches, die Fäulniss durch ein thierisches Wesen bewirkt. Im Laufe des vorigen und dieses Winters hat der Verf. in einer grossen Anzahl von faulenden Substanzen nur eine Species von Infusionsthierchen beobachtet; sie besteht aus einer oder mehreren bis zu 20 und mehr an einander gereihten Kugeln, im letzteren Falle bildet sie Stöcke; der Durchmesser einer Kugel beträgt $0^{mm},001$, die Bewegung ist eine schlängelnde. Nach seinen bisherigen Beobachtungen scheint es demselben wahrscheinlich, dass die anderen Thiere, welche man in faulenden Substanzen beobachtet, vermittelst der Luft, durch Insecten oder auf andere Weise zu denselben gekommen sind. Für die Entwicklung und das Fortbestehen der Vibrionen ist eine gewisse Quantität Sauerstoff nothwendig. Aus den bisher vom Verf. angestellten Versuchen geht hervor, dass der Fäulnissprocess von einer gewissen Menge Luft, welche zu den faulenden Substanzen Zutritt hat, abhängig ist. Die Maceration vegetabilischer Substanzen im Winter, wenn auch die Temperatur des Sommers in den Räumen vorhanden ist, scheint, wenn man diese im gereinigten Zustande anwendet, nur von diesen Vibrionen abhängig zu sein. Stickstoff entwickelt sich bei diesem Processe. Diese Vibrionen sind im Darmkanal sehr verbreitet, in seinem ganzen Verlaufe so wie in der Mundhöhle und im Magen, wovon man sich am leichtesten überzeugen kann, wenn man, was zwischen den Zähnen sich anhäuft oder zurückbleibt, unter dem Mikroskope untersucht, zuweilen findet man sie auch auf der Haut, dagegen hat der Verf. sie bisher nie im

Digitized by Google

Blute, in der Milch, im Harn, der Galle u. a. Flüssigkeiten der Art beobachtet.

Versetzt man Flüssigkeiten, worin diese Thiere sich bilden, mit wenig Zucker, so bilden sich diese Thiere noch in grosser Menge, zugleich bildet sich aber ein vegetabilisches Wesen, die Hefe. Setzt man eine grössere Menge Zucker hinzu, so wird die Bildung dieser Thiere unterdrückt oder sie hört auf, und grössere Menge von Hefe bildet sich. Der Verf. hat nie in einer Flüssigkeit, die keinen Zucker enthielt, Hefe sich bilden sehen. Ob ein Pilz der Hefepilz sei oder ein anderer, kann man zwar unter dem Mikroskope mit Sicherheit entscheiden, aber auch sehr leicht dadurch, dass man ihn zu einer Zuckerlösung hinzusetzt und beobachtet, ob Gährung Statt finde. In einer klaren Flüssigkeit, in der sich Hefe bilden kann, bemerkt man zuerst eine Trübung und unter dem Mikroskope Kügelchen von verschiedener Grösse, von den kleinsten beobachtbaren Dimensionen bis höchstens zu einem Durchmesser von 0,^{mm}01. Von Tag zu Tag nehmen die kleinen Kügelchen an Grösse zu, viele neue werden sichtbar. Bei diesen Flüssigkeiten, z. B. beim Safte der Weinbeeren, bemerkt man nur einzelne Kügelchen, gewöhnlich von ovaler Gestalt, selten bildet sich an einem Ende ein zweites aus, das aber nie die Grösse des andern erreicht. Ganz anders verhält sich die Hefe, welche man seit langer Zeit vermittelst anderer Hefe erzeugt hat, so dass sie, indem sie durch eine Reihe von Jahren sich fortgepflanzt hat, einen constanteren Charakter erhält. In der Bierbrauerei kann man zwei Hefearten mit Bestimmtheit von einander unterscheiden, die Unterhefe und Oberhefe; jene vermehrt sich bei einer Temperatur, die + 7° nicht übersteigen, aber nicht bis 0° sinken darf; sie ist das Gährungsmittel beim bairischen Bier; die am schönsten ausgebildete Oberhefe ist die des Weissbiers, sie vermehrt sich bei einer Temperatur von ungefähr + 25°. Die Unterhefe besteht aus einzelnen Kügelchen von den verschiedensten Dimensionen, der Verf. hat nie bemerkt, dass sich an irgend einer Stelle eines grösseren ein kleineres Kügelchen bildete; die kleineren sind stets in der Flüssigkeit vertheilt. Bei der Oberhefe bemerkt man fast nie einzelne kleine Kügelchen, sondern nur grosse, an deren Enden kleinere sich entwickeln, wodurch Verästelungen gebildet werden. Diese vermehren sich durch Knospenbildung, die Unterhefe dagegen, indem kleine Kügelchen in der Flüssigkeit isolirt wachsen. Der Verf. zeigte Zeichnungen der beiden Hefearten in den verschiedenen Perioden ihrer Entwicklung. Bei der älteren Hefe kann man am deutlichsten eine Hülle und einen granulösen Inhalt unterscheiden, welcher noch deutlicher hervortritt, wenn man sie mit wässriger Jodlösung übergiesst. Vermittelst eines vom Verf. angegebenen Compressoriums kann man den granulösen Inhalt unter dem Mikroskope sehr leicht herauspressen, der Verf. hält es für sehr wahrscheinlich, dass bei der Unterhefe die Kügelchen platzen und dieser granulöse Inhalt heraustritt, und aus jedem Körnchen ein Kügelchen sich ausbildet; die Unterhefe würde sich demnach durch Sporen fortpflanzen.

Digitized by Google

Substanzen, die giftig auf Pilze wirken, heben auch die Wirkung der Hefe auf, z. B. Sublimat und andere Substanzen dieser Art; Flüssigkeiten dagegen, die heftig auf den thierischen Organismus wirken, wie Brechweinstein, in dessen Auflösung sich bald Pilze bilden, stören den Gährungsprocess nicht.

Der Hefe analog verhalten sich viele Pilze, die als Pflanzenkrankheiten bekannt sind, eben so verhält sich der Holzschwamm zur Holzfaser, und mit diesen Thatsachen eröffnet sich unstreitig ein neues Feld für die Zersetzungen, welche die Wurzeln der Pflanzen im Boden hervorzubringen vermögen, und es steht zu erwarten, dass durch Versuche das, was die allgemeinere Erfahrung gelehrt hat, sich im Einzelnen nachweisen lassen werde, dass die Wurzeln der Pflanzen, wenn sie aus der Atmosphäre die zu ihrer Entwicklung nöthigen Substanzen nicht erhalten, diese aus dem Boden entnehmen, und es ist nicht unwahrscheinlich, dass die Wurzeln selbst die nöthige Zersezzung der im Boden vorhandenen Substanzen bewirken; so wie der grösste Theil der Pflanzen die zu ihrer ersten Entwicklung nöthigen Substanzen aus dem Samen selbst erhält, wenn dieses bei höheren Pflanzen noch schwerer nachzuweisen ist, so lässt es sich auf bestimmtere Weise bei den niederen, den Pilzen insbesondere, z. B. bei den Champignons, zeigen. Der Gährungsprocess bietet demnach ein vielfaches Interesse dar. Durch eine Contactsubstanz wird eine der wichtigsten chemischen Verbindungen zerlegt; diese Contactsubstanz ist ein organisches Wesen, es gehört zu den einfachsten Bildungen, und auf eine leichte und klare Weise kann man seine Entwicklung verfolgen: auch ausser diesem ist noch sein erstes Entstehen von Interesse, denn es bildet sich zuerst in einer Flüssigkeit, in welcher es als so kleine Pünktchen erscheint, dass es sich der Beobachtung entzieht. (*Pogg. Ann. LIX. p.* 94—101.)

Berzelius, über die Verbindungen des Phosphors mit dem Schwefel.

1) Phosphorsulfür, P_4S. Wägt man trocknen und reinen Phosphor in einem Gefässe, welches Wasser enthält, das mit diesem zuvor gewogen ist, setzt alsdann zu 4 At. (2 Aequiv.) Phosphor ein Atom reinen Schwefels in kleinen Stücken hinzu*, und erhitzt bis etwa 60° C., so schmilzt der Phosphor und löst den Schwefel sehr rasch auf. Man kann auch den Phosphor in eine trockne Proberöhre bringen, den Schwefel zusetzen, die Röhre luftdicht verkorken und eine halbe Stunde lang auf 60° C. erhitzen; sie vereinigen sich dann ganz ruhig.

---

* Zu allen diesen Versuchen wurde gediegener, krystallisirter, vollkommen durchscheinender Schwefel angewandt.

Digitized by Google

In beiden Fällen bekommt man eine farblose flüssige Verbindung, welche sich wasserklar erhalten lässt und das Licht stark bricht. Sie gesteht einige Grade unter 0° und bildet ein Haufwerk von weissen, halbdurchsichtigen, mikroskopischen Krystallen, die wieder schmelzen, sobald sie bis 0° erwärmt werden. Diese Verbindung lässt sich in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas unverändert überdestilliren. Ihr Gas ist farblos, das Destillat wasserklar und haftet nicht am Glase, sondern fliesst in abgerundeten Tropfen, wie Oel in Wasser*.

Sie raucht an der Luft und oxydirt sich zu phosphoriger Säure, während die Schwefelmenge in der Flüssigkeit unaufhörlich zunimmt. Sie fängt leicht Feuer, wenn man sie von einem porösen Körper einsaugen lässt, und dem Zutritte der Luft aussetzt. In Wasser kann sie bei gewöhnlicher Temperatur der Luft aufbewahrt werden, besonders wenn das Wasser durch Auskochen luftfrei gemacht worden. In lufthaltigem Wasser oxydirt sich der Phosphor allmälig auf Kosten der Luft, allein diese Veränderung geht so langsam, dass man sie in einem Gefässe mehrere Wochen lang unter Wasser halten kann, ohne dass sie merklich verändert wird. Kocht man sie dagegen mit Wasser, so entwickelt sich mit den Wasserdämpfen Schwefelwasserstoff, doch geht auch diese Zersetzung sehr langsam vor sich.

Mit ätzendem Kali verändert sie sich in der Kälte wenig; es giebt sich ein schwacher Geruch nach Phosphorwasserstoff zu erkennen. Kocht man sie, so löst sich allmälig das Phosphorsulfür auf. War das Alkali im Ueberschusse, so bleibt zuletzt Phosphor zurück und die Flüssigkeit enthält phosphorsaures Kali, wasserstoffschwefliges Schwefelkalium und ein Multisulfuretum von Kali. Ist wieder das Kali im Ueberschusse, so entsteht, nachdem aller Schwefel ausgezogen ist, unterphosphorigsaures Kali in der Lösung, und selbstentzündliches Phosphorwasserstoffgas wird entwickelt. Auf diese Weise erhält man keine Verbindung von Schwefelphosphor ($P_2 S_3$) mit Schwefelkalium. Digerirt mit einer wässrigen Auflösung von Schwefelkalium im Minimo, KS, verwandelt sich dieses in ein Multisulfuretum, und Phosphor bleibt ungelöst.

Wenn man beim Zusammenschmelzen von Phosphor und Schwefel etwas mehr als zwei Aequivalente von ersterem auf ein Atom des letzteren nimmt, oder wenn man in dieser Verbindung bei 50° C. etwas Phosphor auflöst und sie alsdann auf + 10° C. erkalten lässt, so schiesst daraus der aufgelöste Phosphor in Krystallen an.

2) Unterschwefelphosphor (*Underfosforsvaflighet* unterphosphoriges Sulfid nach den Annalen der Chem. und Pharmacie), P_2S. Schmilzt man zwei At. (1 Aeq.) Phosphor mit 1 At. Schwefel zusammen, so vereinigen sich beide ebenfalls zu einem flüssigen Körper, welcher nach dem Erkalten flüssig bleibt. Er ist nach dem Zusammenschmelzen gewöhnlich etwas trübe; geschieht dieses aber ohne Wasser in einer Proberöhre, welche fortdauernd luftdicht verkorkt

* Dieselbe Verbindung erhält man nach Boettger, wenn Phosphor mit einer Lösung von Kali- oder Natron-Hepar in Alkohol digerirt wird.

Digitized by Google

erhalten wird, so klärt er sich und zeigt sich dann blassgelb und vollkommen klar. Er hat einen höchst ekelhaften Geruch, zugleich nach phosphoriger Säure, welcher in Rauchform von seiner Oberfläche aufsteigt, sobald er mit der Luft in Berührung kommt, und von Chlorschwefel, welcher später der eigentliche Geruch zu sein scheint. Er klebt an allem Trocknen, das er antrifft, und hängt hartnäckig an den Fingern. Der Körper bleibt flüssig in einer Temperatur, in welcher das Phosphorsulfuret gesteht; allein in einem Gemenge von Kochsalz und Schnee schiesst er zu einem Haufwerk feiner, weisser, mikroskopischer Krystalle an. In einer sauerstofffreien Atmosphäre kommt er bei einer niedrigeren Temperatur ins Sieden als Schwefel, hat aber einen höheren Siedepunkt als Phosphor. Sein Gas ist vollkommen farblos und das Destillat ist klar, blassgelb und durchsichtig.

Er entzündet sich leicht an der Luft. Auch wenn er von einem porösen Körper eingesogen wird, fängt er an sich zu erhitzen und entzündet sich früher oder später. Auf einem trocknen Uhrglase liegend entzündet er sich dagegen nicht an der Luft, obwohl er sich unaufhörlich oxydirt.

Ein Paar Grammen desselben wurden in einem Uhrglase, auf eine Glasscheibe gebracht, daneben ein Uhrglas mit reinem Wasser gestellt und über beide eine Glasglocke gestülpt, unter deren Rand an einer Stelle ein Keil gesteckt wurde, um einen Luftwechsel unter der Glocke herzustellen. Die Glocke füllte sich in Kurzem mit einem weissen Rauch, welcher sich allmälig niederschlug. Dieser Rauch wurde schwächer, so wie der Sauerstoffgehalt in der Glocke abnahm. Nach einigen Tagen wurde die Glocke abgenommen, und der Thau auf deren Innenseite abgespült. Er war scharf sauer und gab mit Chlorbaryum einen starken Niederschlag von schwefelsaurem Baryt; nach Absonderung desselben, gab ätzendes Ammoniak einen eben so reichlichen von basisch phosphorsaurem Baryt. Das Wasser im Uhrglase war auch sehr sauer, und um den Unterschwefelphosphor hatte sich ein Ring von einer scharfen sauren Flüssigkeit gesammelt; beide enthielten Schwefelsäure und Phosphorsäure. Da keine dieser Säuren in gewöhnlicher Temperatur der Luft flüchtig ist, so zeigt diess, dass der Unterschwefelphosphor sich nicht hauptsächlich oxydirte, so lange er flüssig war, sondern erst, als er in Gasform mit der feuchten Luft zusammentraf.

Man bereitete Unterschwefelphosphor in einer Proberöhre, und nach dem Erkalten öffnete man den Pfropfen und setzte denselben so lose wieder auf, dass ein langsamer Luftwechsel Statt finden konnte. So blieb er drei Wochen stehen. Während der Zeit bildete sich unter dem Pfropfen eine Lage von phosphoriger Säure in fester Form, welche mit einem Theile des Sauerstoffs der eingedrungenen Luft auch alle deren Feuchtigkeit aufnahm. Allmälig bekleidete sich der leere Theil der Röhre mit einem braunen Ueberzuge, der sich auch auf der Oberfläche der Flüssigkeit bildete, und darin zu Boden sank, als man die Röhre gelinde umschwenkte. Nach Verlauf der angeführten

Digitized by Google

Zeit war nur noch sehr wenig Unterschwefelphosphor unverändert zurück, und auf dessen Boden befand sich eine Portion von der braunen halbflüssigen Masse, nebst einigen gelben Krystallen. Als der Pfropfen abgezogen wurde, entzündete sich die weisse Masse darunter, erlöschte aber, als die Röhre sogleich mit Wasser gefüllt wurde. Die braune Masse, welche die Innenseite der Röhre überzog, zeigte, nach Zutritt des Wassers, hier und da gelbe Flecke, und ward, bald davon getränkt, ganz und gar gelb. Das Wasser hatte sich in eine gelbe Milch verwandelt, welche mittels einer Pipette vorsichtig aufgesogen wurde, so, dass kein Unterschwefelphosphor mitfolgen konnte. Dann wurde neues Wasser aufgegossen, und dasselbe nach einer halben Stunde mit gleicher Vorsicht abgezogen.

Aus der gelben Milch setzte sich ein schön gelbes Pulver ab, ohne dass die Flüssigkeit sich klärte. Sie wurde deshalb in eine Temperatur von etwa 60° gestellt, wo sie wasserklar ward und ein schön gelbes Pulver mit einem Stich ins Orange absetzte. Die Flüssigkeit enthielt Schwefelsäure und Phosphorsäure, und das gelbe Pulver ergab sich als schwefelfreies Phosphoroxyd von gleicher Modification wie die, welche man erhält, wenn man, nach Leverrier's Methode, Phosphorchlorid dem Zutritte der Luft aussetzt. Der braune zähe Stoff, welcher die Innenseite der Röhre bekleidete, war folglich ein Gemenge von schwefelsaurem und phosphorsaurem Phosphoroxyd, welches vom Wasser in Phosphoroxydhydrat und wasserhaltige Säuren zerlegt wurde.

Der Unterschwefelphosphor giebt die mindest kostspielige und leichteste Methode zur Bereitung des Phosphoroxyds ab, wenn man denselben in eine mit trockner Luft gefüllte Flasche schüttet, diese mit einem Kork verschliesst, durch welchen eine Chlorcalciumröhre geht, und sie sodann einige Zeit stehen lässt. Die einzige Vorsicht, die man sodann zu beachten hat, ist die, bei der Behandlung der oxydirten Masse mit Wasser darauf zu sehen, dass dem Phosphoroxyd kein flüssiger Unterschwefelphosphor eingemengt wird, weil dieses sonst raucht und sich mitunter beim Trocknen entzündet.

Um zu untersuchen, wie weit zu dieser Bildung des phosphorsauren Phosphoroxyds nothwendig ein anderer elektronegativer Körper erforderlich sei, füllte B. eine Flasche mit trocknem Kohlensäuregas, warf ein trocknes, von der weissen Kruste gereinigtes Stück Phosphor hinein und setzte dann den Propfen wieder luftdicht auf. Als nach einigen Stunden die geringe Menge Sauerstoff, die bei dieser Gelegenheit hineingekommen sein konnte, verzehrt war, schmolz man den Phosphor in gelinder Wärme und liess ihn auf der Innenseite der Flasche herumfliessen, bis er dort in Form eines Ueberzugs erstarrte. Nach dem Erkalten wurde der Pfropfen abgezogen und solchergestalt wieder aufgesetzt, dass an einer Seite zwischen ihn und den Flaschenhals ein schmaler Papierstreif eingeschoben ward. Nach 14 Tagen hatte die Flasche inwendig eine Menge theils brauner, theils milchweiser Flecke. Sie wurde unter Wasser geöffnet und die Luft ausgetrieben, so weit, dass das Wasser die Flasche zur Hälfte

Digitized by Google

füllte. Diess wurde sodann mit dem Gehalte der Flasche geschüttelt, wodurch er in eine pommeranzenrothe Milch überging, aus welcher sich Phosphoroxyd in Menge absetzte. Der nicht angegriffene Theil des Phosphors war in den milchweissen allotropischen* Zustand übergegangen.

Der Unterschwefelphosphor, in einem Uhrglase an offner Luft stehen gelassen, raucht, wird feucht und sauer, und nach längerer Zeit findet man ihn in eine weisse Masse verwandelt, bestehend aus kleinen gelben Krystallen, und fein zertheiltem Schwefel, durchtränkt mit Phosphorsäure.

Unter ausgekochtem Wasser in voller Flasche kann der Unterschwefelphosphor bei gewöhnlicher Lufttemperatur aufbewahrt werden, ohne dass das Wasser trübe wird. Oeffnet man aber die Flasche nach einigen Tagen, so riecht es nach Schwefelwasserstoff, besonders wenn es im Lichte stand. Im lufthaltigen Wasser, in dem er verwahrt worden, setzt sich Schwefel ab, wodurch das Wasser beständig trübe bleibt.

Gegen Auflösungen von Kalihydrat und von Schwefelkalium, K S, verhält er sich wie das Phosphorsulfür, doch mit dem Unterschiede, dass nach Ausziehung des Schwefels viel weniger Phosphor zurückbleibt. Lösungen von Schwefelwasserstoffsalzen und Calcium-Multisulfür wirken nicht darauf. Mit Auflösungen von Metallsalzen theils in Wasser, theils in Ammoniak, giebt er sehr langsam Niederschläge, bestehend aus Schwefelmetall, mehr oder weniger verunreinigt mit Unterschwefelphosphor, aber immer in unbestimmten Verhältnissen, weil die gebildete Verbindung allmälig durch die umgebende Metallsalzlösung zersetzt wird, während sich der Phosphor auf Kosten des Metalloxyds oxydirt.

In einer Auflösung von Kupferchlorür in Aetzammoniak bildet er einen rothbraunen Niederschlag, in einer Lösung von Kupferchlorid-Ammoniak einen schwarzbraunen; welche aber beide nach der Concentration der Flüssigkeit verschieden zusammengesetzt sind. In salpetersaurem Silberoxyd-Ammoniak entsteht ein schwarzgrauer, meist aber nur aus Schwefelsilber bestehender Niederschlag. In einer Lösung von schwefelsaurem Zinkoxyd in Ammoniak entsteht, bei Dige-

---

* Allotropische Zustände nennt B. die in ihrem chemischen Verhalten verschiedenen Zustände desselben Grundstoffs z. B. der Kohle. Der Phosphor hat 3, den gewöhnlichen, den milchweissen und den rothen. Der erste und letzte scheinen sich auch in dem gelben und dunkelrothen Oxyde, den beiden Phosphorwasserstoffgasen, den beiden Phosphorstickstoffen, endlich der Phosphorsäure und Pyrophosphorsäure zu behaupten. Die Metaphosphorsäure und ihre Salze sind nur Pyrophosphorsäurehydrat oder pyrophosphorsaure Salze mit wasserfreier Phosphorsäure als Copula. Die Metaphosphorsäure ist ein Seitenstück zur Tartralsäure und Tartrelsäure. Auch die Schwefelverbindungen des Phosphors zeigen zwei isomerische Modificationen, welche besonders beim Sulfür deutlich den beiden Phosphoroxyden entsprechen, auch in der Zusammensetzung.

Digitized by Google

stion in der Wärme, eine weissgelbe, halbkrystallinische Verbindung, die aber aus Schwefelzink und Schwefelammonium besteht, und wenn der Unterschwefelphosphor überschüssigen Schwefel enthält, schön gelb wird, indess kaum eine Spur von Phosphor einschliesst, sondern aus Schwefelzink besteht und einer höheren Schwefelungsstufe des Ammoniums, die bei trockner Destillation davon geht. Dagegen verbindet er sich auf trocknem Wege ganz leicht mit Schwefelmetallen, geht aber dabei in eine andere isomere Modification über.

3) **Phosphorsupersulfür**, $P_2 S_{12}$. B. schmolz 1 Aequivalent Phosphor mit 3 und mit 5 Atomgewichten Schwefel zusammen, meinend auf diese Weise die der phosphorigen und Phosphorsäure entsprechenden Sulfosäuren hervorzubringen. Das letztere Gemenge ward nicht eher flüssig, als bis das Wasser im Wasserbade eine Weile gekocht hatte. Das erstere setzte gelbe Krystalle ab, welche von Ansehen dem Schwefel glichen, und darüber stand eine Mutterlauge von Unterschwefelphosphor. Der letztere gestand wiederum ganz und gar; als man aber die Röhre in geneigte Stellung brachte, mit dem Kork nach unten, tropfte allmälig Unterschwefelphosphor hindurch und hinterliess ein Haufwerk schwefelgelber Krystalle. Diese so geschmolzenen Gemenge waren folglich nichts anderes als Auflösungen des höheren, von Dupré beschriebenen Sulphurets in Unterschwefelphosphor. B. versuchte nun, bei + 60° C. ganz wenig Schwefel im Unterschwefelphosphor aufzulösen; nach dem Erkalten auf + 10° C. schoss daraus ein Paar ganz schöne und regelmässige Krystalle von Supersulfuret an.

Diese Krystalle sind von Dupré beschrieben worden. Sie gleichen ganz den Schwefelkrystallen, welche aus einer Lösung von Kohlenschwefel erhalten werden; aber sie haben einen Reichthum von Flächen und lassen sich leicht nach den natürlichen Blätterdurchgängen spalten. Die Mutterlauge haftet ihnen hartnäckig an, wodurch sie an der Luft rauchen; ja sie scheinen davon durchdrungen zu sein, denn selbst eine frisch abgesprengte Fläche der Krystalle raucht, obwohl viel schwächer. B. legte die Krystalle auf Fliesspapier und brachte dieses auf eine Theetasse unter eine Glasglocke, worin ein Luftwechsel Statt haben konnte und worin ein Glas mit Wasser gestellt worden. Das Fliesspapier wurde von Zeit zu Zeit gewechselt, und die Krystalle so lange darauf gelassen, bis alle ihr Geruch nach Unterschwefelphosphor verschwunden war; dann wurden sie abgewaschen und über Schwefelsäure getrocknet. Es war mehr als eine Woche erforderlich, ehe sie zu rauchen aufhörten; dann konnten sie, ohne ihren Glanz auf der Oberfläche zu verlieren, an offner Luft liegen bleiben. Erhitzt schmolzen sie, entzündeten sich und brannten mit weissgelber Flamme, wie Phosphor in einer Luft, die den grössten Theil ihres Sauerstoffs verloren hat. Im Destillationsgefässe konnten sie überdestillirt werden, aber sowohl das Destillat als das Zurückgebliebene behielt lange die Form einer weichen Masse, gleich dem braunen, rasch erkalteten Schwefel (Sγ). Kein Unterschwefelphosphor schied sich dabei ab.

Digitized by Google

Als B. ein Supersulfuret, welches noch Unterschwefelphosphor enthielt, destilliren wollte, trat ein Paar Mal Explosion ein. Diess rührt davon her, dass der Unterschwefelphosphor sich mit Schwefel aus dem Supersulfuret zu Phosphorschwefel vereinigt, unter einer augenblicklichen Temperaturerhöhung. Dasselbe ereignet sich, wenn man Unterschwefelphosphor allein in einem Strome von getrocknetem Schwefelwasserstoff erhitzt. Dabei wird etwas Schwefel aus dem Gase absorbirt und Schwefelphosphor gebildet. Diese Verbindung lässt sich dann destilliren, wobei zuerst Unterschwefelphosphor übergeht, der Rückstand mehr und mehr gelb wird, und beim Erkalten krystallin. gesteht, wenn man die Operation abbricht, ehe Alles überdestillirt ist.

Aetzendes Kali zieht aus dem Supersulfuret in der Kälte den überflüssigen Schwefel und hinterlässt Unterschwefelphosphor. Bei Digestion löst es dasselbe gänzlich, und die Lösung enthält phosphorsaures Kali nebst einem Multisulfuret von Kali. Allein er enthielt 84,39 Proc. Schwefel.

Die Analyse dieser Verbindung ergab:

P	14,133	2	13,979
S	85,167	12	86,021

Da Dupré die Zusammensetzung $= P_2 S_6$ angiebt, so argwöhnte B., dass das Supersulfuret durch die längere Aussetzung an eine mit Feuchtigkeit gesättigte Luft möglicherweise in seiner Zusammensetzung angegriffen worden sein könnte. Er analysirte deshalb einen grösseren Krystall, etwa ½ Grm. schwer, welcher direct aus der Mutterlauge genommen und mit Leinwand wohl abgetrocknet war.

Da es nicht gelang, auf nassem Wege eine Verbindung von Phosphor und Schwefel hervorzubringen, welche den höheren Säuren des Phosphors entsprach, so versuchte B. auf trocknem Wege Verbindungen der vorhergehenden mit Schwefelbasen darzustellen. Bei diesem Versuche zeigte sich, dass der Unterschwefelphosphor, gleichzeitig einer dessen Siedpunkte nahe kommenden Temperatur und der Einwirkung einer elektropositiveren Schwefelverbindung als er selbst ausgesetzt, in eine andere isomere Modification übergeht, welche ganz verschiedene Eigenschaften besitzt. Er fand dabei auch ein Phosphorsulfür und eine Verbindung dieses mit Unterschwefelphosphor, in welcher das Radical sich offenbar in einem anderen allotropischen Zustande befindet als in den eben beschriebenen. Diese Verbindungen sind pulverförmig und roth, desto röther, je mehr Phosphor sie enthalten.

Rothes Phosphorsulfür. Geglühtes u. sodann gepulvertes kohlensaures Natron wurde zwei Zoll hoch in ein Proberohr gebracht, auf dieses Unterschwefelphosphor getropft und von demselben einsaugen gelassen; es wurde davon gelinde feucht. Die Röhre wurde mit einem Kork verschlossen, durch welchen eine kurze und feine Glasröhre ging. Die Proberöhre wurde nun, so weit das Salz reichte, in Sand auf eine Sandkapelle gestellt und diese erhitzt, so dass Wasser in dem daneben gestellten Wasserbade just in Kochen blieb. Anfangs

Digitized by Google

zeigte sich dabei keine Veränderung weiter, als dass sich oberhalb der Salzmasse selbstentzündliches Phosphorwasserstoffgas bildete. Darauf begann die Masse sich zu gelben und endlich schön pommeranzengelb zu werden; dann zeigte sich darin am Boden eine Röthe, und diese stieg höher und höher, und ward zuletzt vollkommen zinnoberroth. Als nach 5 Stunden sich keine weitere Veränderung zeigte, wurde die Röhre herausgenommen und erkalten gelassen. Das Rothe nahm ungefähr $^4/_5$ von der Höhe der Salzmasse ein; darüber war sie noch weiss. Nun wurde die Röhre unterhalb der oberen Gränze des Roth mit einer Feile durchschnitten. So wie die Röhre abgebrochen wurde, entzündete sich die Masse, was jedoch sogleich dadurch unterdrückt ward, dass die Röhre in ein Glas mit reinem Wasser geworfen ward. Der untere rothe Theil ward nun Gegenstand der Untersuchung. Das Wasser zog eine Salzmasse aus und hinterliess eine schön zinnoberrothe voluminöse Masse ungelöst. Als sie aufs Filtrum genommen ward, war das Durchgehende gelb, ins Pommeranzengelbe neigend. Diess enthielt phosphorschwefliges Schwefelnatrium, phosphorsaures und kohlensaures Natron. Der rothe Rückstand auf dem Filtrum wurde wohl gewaschen. Ein Theil davon, noch feucht, wurde zur Analyse genommen, das Uebrige ausgepresst und das Meiste in eine Porcellanschale gelegt, um es unter einer Glasglocke über Schwefelsäure zu trocknen. Die auf dem Filter gebliebene Masse, an der Luft getrocknet, hinterliess einen schön tief rothen pulverförmigen Stoff, ohne Geruch und Geschmack, der sich indess bei sehr geringer Erwärmung entzündete und mit Phosphorflamme brannte. Als die unter der Glocke getrocknete Masse herausgenommen ward und an die feuchte atmosphärische Luft kam, entzündete sie sich nach einigen Minuten, vermuthlich in Folge von Wärmeentwicklung, die durch Condensation der atmosphärischen Feuchtigkeit in der porösen Masse entstand. Eine übergelegte Glasscheibe erstickte die Entzündung jedoch bald, und als, nach dem Erkalten der Masse, die Scheibe fortgenommen ward, entzündete sie sich nicht mehr, sondern konnte in einer verkorkten Flasche aufbewahrt werden. Sie zeigte sich zusammengesetzt aus:

S	21,331	1	20,408
P	78,669	4	79,592

Unter dem zusammengesetzten Mikroskope zeigte sie sich bestehend aus eckigen unregelmässig krystallinischen Theilen. Ihre Farbe war schön zinnoberroth. Sie hat weder Geruch noch Geschmack. Wasser, unter welchem sie bewahrt wird, erhält, wenigstens innerhalb einiger Wochen und an einem schattigen Orte, keinen Geruch nach Schwefelwasserstoff. Bei trockner Destillation in einer sauerstofffreien Luft verfliegt sie, ohne vorher zu schmelzen, und das Destillat ist das flüssige Phosphorsulfür.

Mit zu viel Natron und zu hastiger Einwirkung der Hitze bei Darstellung dieser Substanz sublimirt sich, in einer sauerstofffreien Luft, Phosphor, und mit einem Ueberschusse vom Unterschwefelphos-

Digitized by Google

phor entstehen auf einmal mehrere rothe Schwefelverbindungen *. (*Pogg. Ann. LIX. p.* 76—94. *med. Ann. der Ch. u. Pharm. XLVI. S.* 129—147.)

Bemerkungen über Yttererde, von H. Rose.

Einige Beobachtungen, welche der Verf. bei Untersuchung von Gadoliniten machte, liessen ihn erkennen, dass höchstwahrscheinlich alle früher dargestellte Yttererde mit Beryllerde verunreinigt gewesen und dieser Umstand die Veranlassung zu der Angabe gewesen ist, dass Chloryttrium flüchtig sei.

Bei Untersuchung eines sogenannten norwegischen Gadolinits, der aber eigentlich ein Orthit war und wohl Thonerde, aber nur wenig Yttererde enthielt, fand sich, dass die ausgefällte und durch Behandlung mit schwefelsaurem Kali von Cer u. s. w. befreite Thonerde an kohlensaures Ammoniak beträchtliche Mengen von Beryllerde abgab. Diess veranlasste eine Untersuchung des angeblich beryllerdefreien Gadolinits von Ytterby. Man zersetzte diesen durch Salzsäure, fällte die Lösung durch Ammoniak, digerirte den Niederschlag mit Kalihydrat in der Kälte, wobei er aber keine Beryllerde abgab, schmolz dann den Niederschlag mit saurem schwefels. Kali, laugte mit Wasser aus, wusch mit schwefels. Kali, fällte die Lösung durch Ammoniak, löste den Niederschlag in Salzsäure auf und versetzte die Lösung erst mit Weinsäure und dann mit Ammoniak und Schwefelammonium im Ueberschusse. Der Niederschlag wurde in Salzsäure gelöst, das Schwefeleisen in der Lösung durch Salpetersäure oxydirt und dann die Yttererde aus der durch Ammoniak beinahe neutralisirten Lösung durch Oxalsäure gefällt — wobei man zwar eine eisenfreie Yttererde erhielt, aber etwas Yttererde beim Eisenoxyd zurückblieb. Die von Schwefeleisen und Yttererde abfiltrirte Flüssigkeit wurde verdampft, der Rückstand an der Luft geglüht, dann mit zweifach schwefelsaurem Kali geschmolzen, die Masse mit Wasser ausgelaugt und die Lösung durch Ammoniak gefällt. Der erhaltene Niederschlag gab zwar mit Säuren süsse Lösungen und durch Behandlung mit Kohle u. Chlorgas ein Sublimat von reinem Chlorberyllium, aber er war in kaltem Kalihydrat nicht völlig auflöslich. Es zeigte sich nun bald, dass reine Yttererde bei Behandlung mit Kohle und Chlorgas keine Spur eines flüchtigen Chlorids gab und dass also die Beryllerde durch Beimischung von Yttererde in Kali unlöslich geworden und dadurch den früheren Beobachtern entgangen ist. — Man kann sich nur reine Yttererde darstellen, wenn man Gadolinit durch Salzsäure zerlegt, die Kieselerde abscheidet, die Lösung mit Ammoniak fällt, rasch filtrirt, auswäscht, den Niederschlag mit Kohle mengt, in starker Hitze mit Chlorgas behandelt, bis nichts mehr sublimirt, den Rückstand mit Wasser

---

* Fortsetzung folgt nächstens.

Digitized by Google

auslaugt, die Lösung mit Ammoniak fällt, den Niederschlag abermals mit Kohle und Chlor behandelt, diese Operation noch ein drittes Mal wiederholt und die letzte wässrige Lösung des kohligen Rückstandes endlich mit Schwefelsäure versetzt und abdampft, wobei schwefelsaure Yttererde in schwach rosenrothen (später farblosen) Krystallen anschiesst. Die ganzen Krystalle werden mit zweifach schwefelsaurem Kali geschmolzen, bis die Masse nicht mehr raucht und nach dem Erkalten durch wenig Wasser das schwefelsaure Kali ziemlich ausgezogen. Das Ungelöste, in vielem Wasser gelöst, gab mit Ammoniak einen weissen, beim Glühen braunroth werdenden, in Salzsäure unter reichlicher Chlorentwicklung löslichen Niederschlag, die Lösung dagegen durch wenig Ammoniak einen bräunlichen, mit geringer Chlorentwicklung in Salzsäure löslichen Niederschlag. Die so gereinigte Yttererde wurde nun durch Ammoniaküberschuss als rein weisser, auch nach dem Glühen weiss bleibender, in Salzsäure langsam löslicher N. ausgefällt.

Selbst diese Yttererde giebt mit Schwefelsäure ein schwach rosenrothes Salz, doch ist die Form dieses röthlichen Salzes ganz die des farblosen. Als R. lanthan- und didymhaltiges Ceroxyd mit Kohle und Chlor behandelte, den Rückstand auslaugte und die mit Schwefelsäure versetzte Lösung krystallisiren liess, erhielt er ebenfalls ein schwach röthliches Salz, aber von anderer Form.

Die von R. untersuchte schwefelsaure Yttererde hatte ganz die von Berzelius angegebene Zusammensetzung; denn sollte B. auch mit beryllerdehaltiger Yttererde gearbeitet haben, so trennt sich doch die schwerlösliche schwefelsaure Yttererde leicht von dem löslicheren Beryllerdesalze. Im schwachen Rothglühen verliert die schwefelsaure Yttererde ihr Krystallwasser, bei anhaltendem Glühen auch die Schwefelsäure, aber nicht völlig Durch Ammoniak wird aus der Lösung des Salzes die Yttererde stets schwefelsäurehaltig gefällt. Die Auflösungen reiner Yttererdesalze schmecken nicht rein süss, sondern süsslich zusammenziehend.

Das nicht flüchtige Chloryttrium wird aus der Kohle mit Zischen in Wasser gelöst. Eine Analyse ergab nahe die aus der Rechnung folgende Zusammensetzung. Ammoniak fällt aus der Lösung weisse Yttererde, die aber beim Stehen schwach röthlich, durch Glühen bräunlich wird. Das Chloryttrium ist hygroskopisch und zerfliesst endlich. In Wasser löst es sich nicht ganz klar, wahrscheinlich wegen Beimengung einer basischen Verbindung. Da das Chloryttrium nicht flüchtig, das bisher bekannte metallische Yttrium aber aus dem sogenannten flüchtigen Chloryttrium durch Kalium erhalten wurde, so ist dieses Yttrium offenbar nur Beryllium gewesen. Der Verf. stellte sich aus reiner Yttererde mittels reiner Flusssäure unlösliches Fluoryttrium dar und behandelte dieses mit Natrium. Die mit Wasser ausgelaugte Masse war ein dunkelgrauschwarzes Pulver, enthielt aber viel Yttererde und wenig Yttrium. — Mehr Yttrium erhielt man, als man das durch Auflösung von Yttererde in Salzsäure, Abdampfen, Eintrocknen im Chlorwasserstoffstrome und Glühen des Rückstandes

Digitized by Google

in Chlorwasserstoffgas dargestellte Chloryttrium mit Natrium behandelte. Auch hier trat keine Feuererscheinung ein. Die ausgelaugte schwarzgraue Masse löste sich in Salzsäure unter Hinterlassung eines kohligen Rückstandes und mit Entwicklung von stinkendem Wasserstoffgas auf; durch Behandlung mit Chlor gab sie nichts Flüchtiges, sondern ein Gemenge von Chloryttrium und Yttererde; beim Glühen an der Luft wurde sie weiss.

Die älteste dargestellte Yttererde hat also nicht nur noch Ceroxyd, Lanthanoxyd, Didymoxyd, sondern auch Beryllerde, und wahrscheinlich etwas Thonerde enthalten, ist also ein Gemenge von wenigstens 6 Oxyden gewesen, wozu noch die Substanz kommt, welche die Ursache der röthlichen Färbung des schwefelsauren Salzes ist. (*Pogg. Ann. LIX. p.* 101—111.)

Kleinere Mittheilungen.

Fettartige Substanz im Biere. A. Vogel jun. hat durch Ausziehung des bei 100° eingetrockneten Bierextracts mit kochendem Aether ein gelbes Oel von malzähnlichem Geruche erhalten, welches verseifbar ist. Es betrug in 3 Versuchen 0,16 p. c. des Bierextracts. In 1 Maasse Münchner Winterbier sind also nur 1,728 Gr. Fett enthalten, so dass sich der bekannte Einfluss des Bieres auf Fettbildung hieraus nicht erklären lässt. (*Ann. d. Ch. und Pharm. XLVI. p.* 230—232.)

Ung. Hyoscyami. Wenn das *Ol. Hyosc. coct.* mit *Ung. mercur.*, *Linim. volatile*, *Tinct. Opii* u. s. w. verbunden wird, so scheidet es sich nach einiger Zeit wieder aus und wird dick; wird es in grosser Menge mit *Unguent. merc.* verbunden, so scheidet sich das Quecksilber vom Boden ab. Gauger hält es daher für besser, statt des *Ol. Hyosc. coct.* folgendes Unguent zu bereiten: ℞ *Cer. flav.* Pfd. j ℥jjj, *Ol. oliv.* Pfd. xiv. ℥ix, *solutis leni igne adde herb. Hyoscyam. nigr. concis.* Pfd. jj, *macera per aliq. hocas in Vase vitreo s. cupreo bene stannato, tum decoque per horam quadrantem, cola, decanta et in vitro clauso loco frigido serva.* Die Salbe ist flüssig genug, um auch für sich, wie *Ol. Hyosc.* angewendet zu werden, verhält sich aber in den Gemischen besser; sie kann zu gleichen Theilen mit *Ung. merc.* vermischt werden, ohne dass sich etwas abscheidet. (*Gauger's Rep.* 1842. *p.* 656.)

Entstehung des Salicins. Piria hat gefunden, dass das Salicin eine Verbindung von Zucker mit einem andern Körper, Saligenin, ist. Man kann beide trennen, wenn man Salicin mit Synaptase einige Zeit in Berührung lässt und dann das Gemenge mit Aether behandelt. Das Saligenin geht in den Aether über, der Zucker bleibt im Wasser. Bei freiwilliger Verdunstung des Aethers bleibt das Saligenin in grossen perlmutterglänzenden Tafeln zurück, welche von Schwefelsäure geröthet, von verdünnter Säure in der Hitze in Salicetin verwandelt werden, durch Salpetersäure in Salicylhydrür und Pikrinsalpetersäure übergehen und mit Eisenoxydsalzen eine indigblaue Färbung geben. (*l'Institut No.* 500.)

Einwirkung von Chlor auf Schwefelcyanwasserstoff-, Schwefelammonium. Zeise hat gefunden, dass dabei neben Salmiak und

Digitized by Google

Schwefelcyanammonium derselbe weisse Körper entsteht, welchen er früher durch Behandlung des erwähnten Ammoniumschwefelsalzes mit sauren Eisenoxydsalzen erhielt. Er nennt diesen weissen Körper, welcher = $C_2N_2H_4S_4$ ist, Hydranzothin. (*J. f. pr. Ch. XXIX. p.* 382.)

Anzeiger.

Die Gebühren für die Zeile oder deren Raum sind 2 Ngr. — Alle angezeigten Bücher sind durch **Leopold Voss** in **Leipzig** zu beziehen.

Verzeichniss
der neuesten chemischen und pharmaceutischen
Geräthschaften
mit Abbildungen,

welche in der Arznei-Waaren-Handlung

von

Wenzel Batka in Prag

zu haben sind.

gr. 8. geh. 6 gGr. (7½ Ngr.)

Es ist der Nummer 32 des pharmaceutischen Centralblattes ein (unvollkommener) Probedruck beigelegt worden, und ergeht an das betreffende Publicum höfliche Einladung, dem Unterzeichneten den Bedarf durch die zunächst gelegene Buchhandlung wissen zu lassen.

Joh. Ambr. Barth in Leipzig.

Offene Stellen für Apothekergehülfen.

Ein Provisor für eine Filialapotheke und drei Gehülfen werden auf Michaelis c. zu engagiren gesucht. Auf portofreie Anfragen ertheilt Näheres das Comptoir von

Clemens Warnecke in Braunschweig.

Das pharmaceutische Institut zu Dresden.

Den 9. October d. J. beginnt der Cursus des bevorstehenden Wintersemesters in unserm Institute. Wir eröffnen diess Denen, welche sich behufs ihrer theoretisch- und praktisch-**pharmaceutischen** Ausbildung unserer Leitung anzuvertrauen gesonnen sind.

Dresden, den 27. Julius 1843.

F. Holl, Dr. **O. R. Abendroth**, Dr.

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Hirschfeld**.

Digitized by Google

Pharmaceutisches Central Blatt.

30. August 1843. № 39.

Redaction: *Dr.* A. Weinlig.

INHALT. SCHROETTER, Untersuchungen über fossile Harze in Beziehung zu den Harzen noch lebender Pflanzen. — Versuche über die Auflösungen des geronnenen Faserstoffs in Salzen, von ZIMMERMANN. — ZEISE, über die Producte der gleichzeitigen Einwirkung von Schwefel und Ammoniak auf Aceton.

KL. MITTH. Kampherschwefelsäure. — PELIGOT über den Thee.

SCHROETTER, Untersuchungen über fossile Harze in Beziehung zu den Harzen noch lebender Pflanzen.

Harze der Braunkohle von Hart bei Gloggnitz. Diese Kohle hat sehr ausgezeichnete Holzstructur (nach UNGER von *Peuce acerosa*), gehört zu der Backkohle, hat ein spec. Gew. = 1,28, giebt bei der Destillation wenig Theer und viel Essigsäure; nach Erschöpfung durch Aether enthält sie 54,4 C, 5,9 H, 39,7 O, hat also nahe die Zusammensetzung des Holzes. Besonders auf ihren Querbrüchen findet sich in geringer Menge ein von HAIDINGER Hartit genanntes fossiles Harz. Dasselbe hat ein spec. Gew. = 1,046 und schmilzt bei 74° C, ist in der Kälte spröde und pulverisirbar, destillirt bei ziemlich bedeutender Hitze fast vollständig als gelbes Oel über, welches mit den früheren Eigenschaften wieder erstarrt, löst sich sehr gut in Aether, weniger in Alkohol und krystallisirt aus ersterem in kleinen seidenglänzenden Krystallen. Es wird von kalter Schwefelsäure gar nicht verändert, auch durch Kalium selbst bei längerer Schmelzhitze nicht. Es ist vollkommen sauerstofffrei:

C	87,473	87,503	3	87,82
H	12,048	12,105	5	12,18
	99,521	99,608		100,00

Wahrscheinlich ist das Tekoretin (Centralbl. 1840. p. 566) dami

Digitized by Google

gleich zusammengesetzt, bei dem sehr verschiedenen Schmelzpunkte jedoch wohl nicht identisch. Die ungewöhnliche Zusammensetzung des Hartits erklärt sich vielleicht dadurch, dass man ihn als $C_4 H_6 + 2 CH_2$ oder als $C_5 H_8 + CH_2$ ansieht.

An anderen Stellen des harter Braunkohlenlagers kommt eine vom Hartit bestimmt verschiedene Substanz vor, die Schroetter Hartin nennt. Der Hartin ist weiss, geruch- und geschmacklos, in Wasser gar nicht, in absolutem Alkohol sehr wenig, in Aether etwas besser, am besten in Naphtha löslich, aus letzterer Lösung in langen prismatischen Nadeln von 1,115 spec. Gew. krystallisirend. Er ist nicht knetbar, aber zerreiblich, wird bei 200° C. weich, schmilzt bei 210°, wobei er sich jedoch bereits zu färben beginnt und durch Zersetzung theilweise in Aether löslicher wird, welcher den gefärbten Theil auszieht und das Unzersetzte zurücklässt. Bei 260° destillirt der Hartit unter gleichzeitiger Entwicklung von Kohlenoxyd, ölbildendem Gas, zuletzt etwas saurer Flüssigkeit, als ölige empyreumatische Flüssigkeit über. Das Destillat besteht aus einem übelriechenden gefärbten Theer und einem weissen krystallinischen Körper, beide in Aether löslich. Der Hartit ist mit leuchtender, stark russender Flamme brennbar; von kalter Schwefelsäure wird er fast gar nicht angegriffen. Der mit Aether lange gewaschne, aus Naphtha krystallisirte, abermals mit Alkohol und Aether gewaschne und dann bis 200° erhitzte Hartin besteht aus:

C	78,26	20	78,44
H	10,92	34	11,08
O		2	10,45

Mit dem Hartin identisch und durch Gegenwart anderer Substanzen nur in Aether löslicher gemacht, sind höchst wahrscheinlich die glänzenden Flitterchen, welche aus dem ätherischen Auszuge der harten Braunkohle sich abscheiden, ein spec. Gew. = 1,12 haben und sich mit dem einzigen Unterschiede ganz wie Hartin verhalten, dass sie erst bei 230° zu schmelzen anfangen und sich noch leichter zersetzen: mit Aether gewaschen und bei 160° getrocknet bestehen diese Flitterchen aus:

C	78,464	78,328	20	78,44
H	11,000	10,852	34	11,08
O			2	10,45

Der Hartin kann als $10 C_2 H_3 + 2 H_2 O$ angesehen werden.

Ausser dem Hartit und Hartin kommen in der harter Braunkohle auch noch amorphe Harze vor, welche man erhält, wenn man das braune ätherische Extract der Braunkohle zur Trockne verdampft und durch Wiederauflösen in möglichst wenig Aether von Hartin befreit. Das erhaltene Harz ist schwarzbraun, von muschligem Bruch und Glasglanz, wird bei 95° C. weich, bei 110° zäh und fadenziehend, ist aber bei 180°, wo die Zersetzung beginnt, noch nicht völlig dünnflüssig; in höherer Temperatur riecht es naphthaähnlich und verbrennt

Digitized by Google

endlich mit Flamme; bei der trocknen Destillation giebt es auch Essigsäure; es besteht aus:

C	79,182	79,461	42	80,02
H	9,695	9,729	62	9,82
O			4	10,16

Durch Alkohol wird es zerlegt in ein lösliches, bei 120° schmelzbares Alphaharz und ein unlösliches bei 205° erweichendes, bei 210° sich bereits aufblähendes Betaharz. Das erste wird von Blei- und Silbersalzen braun gefällt (doch nicht vollständig, daher vielleicht noch ein drittes Harz vorhanden ist). Das Alphaharz besteht aus:

C	78,477	78,492	42	78,513
H	9,206	9,133	58	9,050
O			5	12,437

und seine bei 100° getrocknete Bleioxydverbindung aus:

C	63,29	168	62,27
H	7,29	232	7,14
O		20	9,89
PbO	19,40	3	20,68

letztere ist also $= 4\ C_{42}\ H_{58}\ O_5 + 3\ PbO$.

Das Betaharz besteht aus:

C	75,743	75,570	32	75,9
H	8,478	8,643	42	8,3
O			5	15,8

Man könnte das unzerlegte Harz als $14\ C_3\ H_4 + 3\ H_2O + O$, das Alphaharz als $14\ C_3\ H_4 + H_2O + O_4$, das Betaharz als $10\ C_3\ H_4 + H_2O + C\ O_2$ schreiben.

Harze von Redwitz u. Utznach. Bekanntlich hat Trommsdorff ein Harz aus dem Torflager von Redwitz $= C_2\ H_2$ gefunden; mit diesem identisch ist der durch Kraus analysirte* Scheererit von Utznach; dagegen ist der von Bromeis analysirte Fichtelit von Redwitz bekanntlich $= C_4\ H_6$ (Centralbl. 1840 S. 416). Der Verf. hat an einem (nach Unger von *Pinus sylvestris* abzuleitenden) Holzstücke aus dem Redwitzer Torflager ein weisses, wieder ganz verschiedenes Harz beobachtet. Dieser weisse Körper schmolz bei 39° C. liess aber dann deutlich eingemengte erst bei 100° schmelzbare Krystalle unterscheiden. Durch Ausziehen des Holzes mit Aether und Verdunstung erhielt man weisse Nadeln und einen ölartigen Körper. —

* Aber von dem eigentlichen Scheererit Macaire-Prinsep's, der aus 73 C und 24 H besteht, also $= CH_4$ ist, ganz verschiedene, daher vielleicht besser Könlit zu nennende, übrigens auch mit dem Benzoë, Retinol u. s. w. isomere. —

Digitized by Google

Das Oel färbte sich an der Luft allmälig dunkler und schied ein dikkes Harz aus, worauf die hiervon getrennte gelbe Flüssigkeit sich nicht weiter veränderte. Sie roch benzoëähnlich, war leicht in Aether, schwer in Alkohol, auch mit rother Farbe leicht in Schwefels. löslich; Wasser schied aus der schwefelsauren Lösung gelbes Oel und ein dickflüssiges, nach Steinöl riechendes Harz aus. Das Oel besteht aus:

C	88,582	2	88,9
H	11,344	3	11,1

ist also dem Fichtelit, so wie dem von Kraus durch wiederholte Destillation seines Scheererits erhaltenen flüssigen und festen Pyroscheererit (Pyrokönlit) isomer. — Die weissen Nadeln schmelzen bei 137°, doch zeigte die Masse einzelne, erst bei 160° verschwindende Körner; durch Krystallisation aus Aether erhöhte sich der Schmelzpunkt auf 145°, so dass wahrscheinlich die vollkommen reine Substanz bei 160° schmilzt. Die Nadeln bestehen aus:

C	79,754	23	79,78
H	11,035	38	10,97
O		2	9,25

Der Verf. hält diess für hinreichend übereinstimmend mit dem Xyloretin, um beide für isomer zu erklären (vergl. Centralbl. 1840. p. 566).

[Wir bemerken hier nachträglich, dass der von Kraus untersuchte Scheererit (Pogg. Ann. XLIII. p. 141) weisse, leicht pulverisirbare, bei 114° schmelzende, z. Th. sublimirende, bei 160° wirklich siedende, aber nicht ohne Zersetzung übergehende, in Wasser gar nicht, in Alkohol schwer, in Aether und Oelen leicht lösliche, geschmack- und geruchlose Blättchen bildet, während der von Macaire untersuchte bei 44° schmolz und bei 92° unverändert überdestillirte. Durch Destillation zerfällt der Kraus'sche Körper in einen flüssigen und einen krystallinischen Körper, die aber beide = $C_2 H_3$ sind.]

Retinit von Walchow in Mähren. Erbsen- bis kopfgrosse kuglige Stücke von gelber, gestreifter Farbe, Fettglanz, muschligem Bruch, krummschaliger Textur, meist undurchsichtig, spröde, spec. Gewicht 1,5—2,0. Wird bei 140° durchscheinend und elastisch, und schmilzt bei 250° vollständig, brennt mit Flamme, giebt durch trockne Destillation Kohlenwasserstoffgas, Theer und Ameisensäure. Alkohol löst 1,5 p. c., Aether 7,5 p. c. auf, Schwefelkohlenstoff macht die Masse durchscheinend, ohne viel zu lösen, auch Naphtha wirkt nur wenig lösend, Schwefelsäure dagegen in der Kälte schon. Alle Harze, in die der Retinit durch Lösungsmittel zerlegt werden kann, sind sich sehr ähnlich, riechen angenehm, sind durchsichtig, gelb und zähe. Der ganze Retinit besteht aus:

C	80,297	80,189	80,700	12	80,41
H	10,680	10,735	10,623	18	10,66
O				1	8,93

also vielleicht 3 $C_4 H_6$ + O. Er enthält 0,18 Stickstoff.

Digitized by Google

Bernstein; sehr reine ausgewählte Stücken bestanden aus:

C	78,678	78,283	78,824	10	78,96
H	10,192	10,162	10,229	16	10,51
O				1	10,52

ausserdem 0,21—0,23 p. c. Stickstoff. Das durch Aether ausgezogene, und dann mit Wasser gekochte Harz des Bernsteins zeigte nach 2 Analysen ganz dieselbe Zusammensetzung und alle von Berzelius beschriebene Eigenschaften. Es giebt eben so viel Bernsteinsäure, als der Bernstein, und scheint das restituirte ursprüngliche Pflanzenharz des Bernsteins zu sein. Damit isomer oder polymer sind auch das Alphaharz des Copaivabalsams, das Harz des Kuhbaums und der Kampher. Retinit kann durch Aufnahme von $C_2 H_2$ aus Bernstein entstehen, und der gleiche Unterschied findet zwischen wasserfreier Ameisensäure und wasserfreier Bernsteinsäure Statt. In jedem Falle gehört der Bernstein unter die Gruppe des Radikals $C_8 H_8$.

Mastix: Ausgewählte, klare, bei 80° erweichende, bei 105—120° sich zersetzende, durch trockne Destillation auch Essigsäure gebende Stücke; ist dem Bernstein isomer, denn er enthält 78,915 C, und 10,418 H.

Elemi, aus einer alten Sammlung, gelblichweisse, matte, terpentinartig riechende, spröde Stücke von 1,055 spec. Gew.; bei 80° erweichend, bei 120° völlig flüssig, in grösserer Hitze unter kampherartigem Geruch sich bräunend. Giebt bei Destillation ebenfalls Essigsäure und enthält, wie Mastix, 78,717 C und 10,710 H.

Föhrenharz und Fichtenharz, beide, wie sie von den Stämmen abgesondert werden, in möglichst reinen Stücken, haben gleiche Zusammensetzung:

	Föhrenharz.		Fichtenharz.			
C	76,577	76,785	77,610	77,319	8	77,42
H	9,498	9,333	9,705	9,671	12	9,67
O					1	12,91

Man kann sie als $8\ C_2 H_3 + O_2$, die Sylvinsäure und Pinins. aber als $10\ C_2 H_3 + O_2$ darstellen.

Dammarharz, blassgelb, fast wasserhell, von starkem Fettglanz, muschlichem Bruch, spec. Gew. = 1,056, bei 75° weich, bei 150° dünnflüssig, in stärkerer Hitze unter terpentinartigem Geruche sich entzündend. Giebt bei der Destillation Essigsäure. Besteht aus:

C	81,948	81,970	16	82,06
H	11,053	11,304	26	11,09
O			1	6,84

lässt sich also nicht auf $C_5 H_8$ zurückführen, vielleicht aber als $8\ C_2 H_3 + H_2O$ betrachten.

Digitized by Google

Benzoëharz, weiss, von angenehmem Geruche, muschligem Bruch, Fettglanz, spec. Gew. = 1,23, bei 60° weich, bei 95° flüssig, in Aether ohne Rückstand löslich; bestand aus:

C	72,276	72,208	19	72,617
H	6,884	6,723	22	6,996
O			4	20,385

Damit stimmt Johnston's Formel, nach neuem Kohlenstoffatomgewichte berechnet, nahe überein. Addirt man die Formeln der drei von Mulder und Van der Vliet in der Benzoë aufgefundenen Harze, und rechnet 1 Atom Benzoësäurehydrat hinzu, so erhält man $C_{152} H_{176} O_{32}$, was von dem Achtfachen der obigen Formel nur durch 2 CH_2 verschieden ist.

Dass die sauerstoffhaltigen fossilen Harze, wie Retinit und Bernstein, wahre Harze sind, hat durch diese Arbeit eine neue Bestätigung erhalten, so wie die Familie der fossilen sauerstofffreien Harze (Ozokerit, Scheererit u. s. w.) durch einen neuen interessanten Körper, den Hartit, bereichert worden ist. (*Pogg. Annal. LIX. pag.* 37—76.)

Versuche über die Auflösungen des geronnenen Faserstoffs in Salzen, von Zimmermann.

Das bei Bereitung dieser Lösungen angewendete Verfahren war kürzlich folgendes: Einer und einer halben Unze destillirten Wassers wurde so viel von dem Salze zugesetzt, als es im Stande war zu lösen; dann wurden 2 Gran gut abgetrockneten Faserstoffs hineingeworfen, das Glas hermetisch verschlossen. Nach 24 Stunden, oft schon eher, hatten die nachfolgenden Salze den Faserstoff total aufgelöst, während eine nämliche Portion Wasser von demselben nur ganz unbedeutende Spuren gelöst enthielt: *Natron carbon.*, *Ammon. carbon.*, *Kali nitr.*, *pulv. temper. (Kali sulph.* mit *Kali nitr.)*, *Kali hydrojod.*, *Kali acet.*, *Ammon. muriat.*, *Baryta muriat.* In 48 Stunden: das *Natr. borac.*, *Natr. phosphor.* In 72 Stunden: *Kali sulph.*, *Ammon. muriat.* mit *Tart. stib.*

Die Lösung des Faserstoffs in diesen Salzen ist ganz klar, dickflüssig, wie Eiweiss von Eiern, und zeigt in ihrem Verhalten zum Wasser, zur Hitze und zu den gewöhnlichen Reagentien mannichfache Verschiedenheiten, die durch die nähere Verwandtschaft derselben zum Faserstoff oder zu den Salzen, die ihn in gelöstem Zustande erhielten, hervorgebracht werden.

I. *Natrum carbon.* mit Faserstoff von einem Soldaten, der an Congestionen zum Kopfe (*Amaurosis ex congestione*) litt. — Durch Zusatz von Essigsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure, Salzsäure entsteht unter Entwicklung der Kohlensäure eine weisse Trübung

Digitized by Google

und Coagulation. Kaliumeisencyanür trübt weder in der Kälte, noch lässt es in der Hitze ein Coagulum entstehen. — Durch Zusatz von Oxalsäure ebenfalls unter Entwicklung von Kohlensäure weisse Trübung und Coagulation.

II. *Ammon. carbon.* mit dem Faserstoffe von einem Kranken, der an *Bronchitis acutissima* litt. Z. muss sich sehr wundern, wie Prater zu der Behauptung kommt, diess Salz verlangsame die Gerinnung des Fibrin, hebe sie aber nicht auf. — Denn diejenigen Salze, die den geronnenen Faserstoff wieder aufzulösen im Stande sind, müssten der Analogie zufolge erst recht seine Gerinnung verhindern. Durch Zuguss von Wasser entstand keine Trübung und keine Coagulation; in der Hitze aber beides. Essigsäure, bis zur Neutralisation zugesetzt, macht starke weisse Trübung. Im Ueberschusse klärt sie auf und löst die *Coagula* wieder vollständig. Salpetersäure macht eine gelbe, geringe Trübung, aber keine Coagulation, auch nicht in der Kochhitze. Schwefelsäure und Salzsäure machen eine weissliche Trübung und Coagulation. Durch Sublimat, *Argent. nitr.* und *Plumb. acet.* entsteht ein weisser, membranartiger Niederschlag, unter Entwicklung von Kohlensäure. Schwefelsaures Kupfer macht einen blauen, Eisenchlorid einen gelben Niederschlag, ebenfalls unter Kohlensäureentwicklung.

III. *Kali aceticum* mit Faserstoff von einem Soldaten, der an Congestionen zur Brust litt. Durch Zuguss von Wasser geringe Trübung; in der Hitze Coagulation. Das Gerinsel wird durch Zusatz von Essigsäure gelöst, durch Kaliumeisencyanür Fällung. In der reinen Lösung macht diess Salz in der Kälte keinen Niederschlag; aber erhitzt, entsteht Gerinnung. Durch Schwefelsäure anfangs weisse Trübung, durch Ueberschuss klare Lösung; hieraus fällt Cyaneisenkalium erst weiss, später grün den Faserstoff wieder zu Boden. Durch Salpetersäure weisse Trübung, die in der Hitze noch stärker wird. Ein Ueberschuss von der Säure löst das Coagulum nicht, macht es vielmehr gelb. Durch Salzsäure erst weisse Trübung, durch Ueberschuss vollkommene Lösung. In der Kälte fällt Cyaneisenkalium Nichts, in der Hitze aber grüne Trübung. Durch Sublimat entsteht in der Kälte geringe weisse Trübung; in der Hitze wird sie stärker; das Coagulum löst sich unter Zusatz von Salzsäure wieder total auf; Cyaneisenkalium fällt den Faserstoff daraus in grünen Flocken. Durch salpetersaures Silber entsteht ein grauweisses Coagulum; ein Zusatz von Salpetersäure löst ihn zum Theil; jedoch bleibt die Flüssigkeit weiss getrübt. Durch essigsaures Blei entsteht ein weisses Coagulum, das sich durch Zusatz von Essigsäure nicht wieder löst, weder in der Kälte, noch in der Hitze.

IV. *Kali nitricum* wurde zweimal untersucht; einmal mit dem Faserstoffe von einem an *Febr. gastr.*, das andere Mal von einem an *Bronchitis acutissima* leidenden Kranken, wo sich eine sehr starke Faserhaut gebildet hatte. Durch Zuguss von kaltem Wasser wird die Lösung unbedeutend getrübt, wohl aber gekocht (?). Essigsäure zugesetzt, löst die *Coagula* nicht auf, weder in der Kälte,

Digitized by Google

noch in der Hitze, sie senken sich vielmehr schneller zu Boden. *Tart. stib.* hinzugeschüttet, fällt Nichts; in der Hitze weisse *Coagula*, die durch Essigsäure nicht gelöst werden. Das durch Kochen gefällte weisse Coagulum wird durch Zusatz von Salz- und Schwefelsäure gelb gefärbt. Durch Oxalsäure wird es in der Hitze schmutzig gelb. Essigsaures Blei, salpetersaures Silber, Sublimat machen einen weissen Niederschlag; Eisenchlorid einen gelben. — Cyaneisenkalium trübt die kalte Lösung nicht; in der Hitze Coagulation.

V. *Kali hydrojodicum* mit Faserstoff von einem Soldaten, der an Congestionen zum Kopfe litt. Durch Wasser wird aus der Lösung der Faserstoff niedergeschlagen; durch Kochen noch stärkere Coagulation. Durch Zusatz von Essigsäure entsteht weisse Trübung und Coagulation. — Durch Salpetersäure Fällung in gelben Flocken; durch Schwefelsäure gelbbraune Flocken; durch Salzsäure weisse Flocken, die in der Hitze nicht gelöst werden. Essigsaures Blei giebt einen gelben Niederschlag, der in der Hitze noch stärker wird. Mit salpetersaurem Silber ein grüngelbliches Coagulum. Durch Eisenchlorid entsteht ein brauner Niederschlag. Beim Kochen scheidet sich der Inhalt des Reagensglases in eine helle, klare, rosarothe Flüssigkeit und in einen grünlichen flockigen Bodensatz. Beim Erkalten wird die rosarothe Flüssigkeit braun und trübe. Kocht man den Bodensatz mit destillirtem Wasser, so nimmt diess dieselbe rosarothe Farbe an; es entwickeln sich Dämpfe, die nach Jod riechen.

Am merkwürdigsten ist das Verhalten des Sublimat. Es entsteht durch ihn in der Lösung ein rothgelber, flockiger, starker Niederschlag; kocht man die Flüssigkeit sammt Bodensatz, so wird sie ganz klar, und die Flocken werden weiss. Beim Erkalten wird die Flüssigkeit nicht wieder roth, wie es eine Lösung von Jodkalium that, zu der Sublimat zugesetzt ist. — Essigsäure löst die auf dem Boden des Glases liegenden Faserstoffflocken total auf: Kaliumeisencyanür macht einen grünen Niederschlag.

Lässt man eine Verbindung des Sublimat mit Faserstoff in einer gesättigten Lösung von destillirtem Wasser mit *Kali hydrojod.* eine Zeit lang stehen, so löst sich der Faserstoff, der mit Sublimat verbunden war, total auf; kocht man diese Lösung, so findet keine rechte Coagulation Statt. Dasselbe geschieht, wenn man in eine Lösung des Faserstoffs in *Kali hydrojod.* eine Verbindung des Sublimat mit Faserstoff hinein giebt; nach Zeit von 24 Stunden ist ebenfalls vollkommene Lösung erfolgt. (Andere Salze, wie *Kali nitr.*, *Kali carbon.*, *Natr. carbon.* lösen eine Verbindung des Faserstoffs mit Sublimat nicht; dagegen lösen Schwefelsäure dieselbe in der Hitze mit brauner, Salzsäure mit violetter Farbe; Essigsäure lässt sie erst aufquellen, löst sie aber später auch auf.)

VI. Das *Pulv. temperans* löst, wie sich aus seiner Zusammensetzung erwarten lässt, den Faserstoff sehr schnell auf. — Durch Kochen der Lösung entsteht nur sehr geringe Trübung, ein Beweis, dass die Lösung sehr vollkommen Statt findet.

Digitized by Google

VII. *Ammon. muriat.* mit dem Faserstoffe von einem an Hypertrophie des Herzens leidenden Unterofficier. Durch kaltes Wasser erfolgte starke Trübung; doch Kochen Coagulation, Salzsäure löste die Faserstoffflocken in der Hitze vollkommen auf; beim Erkalten schieden sie sich wieder aus. Schwefelsäure trübt in der Kälte und coagulirt; in der Hitze vollkommene Lösung. — Salpetersäure coagulirt; in der Hitze werden die Flocken gelb. Cyaneisenkalium trübt in der Kälte die Lösung; in der Hitze Coagulation. Essigsaures Blei, Sublimat, *Argent. nitr.* machen starke, weisse flockige Coagulation. — Eisenchlorid fällt den Faserstoff gelb, in der Hitze keine Lösung.

VIII. *Baryta muriatica* löste den Faserstoff eines Soldaten, der an *Haemoptoë* litt, in sechs Stunden total. Durch Wasser geringe Trübung; durch Kochen starke Coagulation. Ein Zusatz von Salzsäure löst die Flocken zum Theil auf; Cyaneisenkalium dazu gegossen macht in der Kälte keine Farbenveränderung und schlägt nichts nieder; in der Hitze grünblaue Farbe und Trübung. Durch Schwefelsäure entsteht weisse Trübung; es fällt ein weisses Pulver zu Boden (schwefelsaures Baryt), in der darüberstehenden klaren Flüssigkeit bringt Cyaneisenkalium eine grüne Farbe hervor. Setzt man Essigsäure zu der Lösung, so entsteht weisse Coagulation; ein Ueberschuss der Säure löst. Cyaneisenkalium zu der Lösung macht keine Trübung, auch nicht in der Hitze; so wie man aber einen Tropfen Essigsäure zusetzt, so entsteht Trübung und Coagulation, mit gelbgrünlicher Farbe. Salpetersäure macht weisse Coagulation; in der Hitze und bei Ueberschuss der Säure werden die Flocken gelb. Essigsaures Blei, salpetersaures Silber machen weisse Coagulation.

IX. *Natr. boracicum* mit dem Faserstoffe von einem Kranken mit *Congest. ad Caput.* Die Auflösung gerann durch Kochen nicht; auch durch Wasser wurde der Faserstoff aus ihr nicht niedergeschlagen. Durch Salzsäure Trübung, durch Kochen vollkommene Coagulation. — Ebenso durch Schwefelsäure, Oxalsäure. Durch Essigsäure Trübung; durch Kochen keine Lösung. Cyaneisenkalium dazu gesetzt macht einen weissen Niederschlag. Essigsaures Blei, salpetersaures Silber, Alaun, machen einen weissen Niederschlag. Eisenchlorid einen gelben, Sublimat einen rothen, flockigen Niederschlag.

X. *Natrum phosphoricum* mit dem Faserstoffe von einem an *Congest. ad pulmon.* leidenden Kranken. Durch Wasser wird der Faserstoff aus der Lösung niedergeschlagen; durch Kochen Coagulation. Durch Essigsäure wird das Coagulum gelöst. Durch Salzsäure weisse Trübung; in der Hitze keine Lösung, auch nicht durch Ueberschuss der Säure. Durch Schwefelsäure wird dagegen keine Trübung hervorgebracht: die Lösung erhält eine gelbbraune Färbung. — Salpetersäure macht einen Niederschlag und färbt die Flocken gelb. — Sublimat macht einen weissen Niederschlag; Salzsäure löst ihn; durch Cyaneisenkalium in der Kälte grüne Färbung, in der Hitze Trübung. Durch salpetersaures Silber gelben Niederschlag; durch essigsaures Blei weissen Niederschlag.

XI. *Kali sulph.* mit dem Faserstoffe eines Herzkranken.

Digitized by Google

XII. *Ammon. mur.* mit *Tart. stib.* von demselben. Beide Lösungen wurden nicht weiter geprüft.

Mit folgenden Salzen gelang es mir nicht, den Faserstoff auf die angegebene Weise zu lösen: *Kali tartar.*, *Natr. sulphur.*, *Magnes. sulph.*, *Ammon. acet.*, *Natr. nitric.*, *Tart. stibiat.*, *Alumen crudum*, der mit ihm vielmehr eine unlösliche Verbindung einzugehen scheint. Auch *Chinin. sulph.*, *Acid. Halleri*, Oxalsäure, lösen ihn nicht. *(Casper's Wochenschr.* 1843. *No.* 30.*)*

Zeise, über die Producte der gleichzeitigen Einwirkung von Schwefel und Ammoniak auf Aceton.

Der Verf. machte der skandinavischen Naturforscherversammlung folgende vorläufige Mittheilung über eine in Bezug auf Reindarstellung der Producte und ihre Analyse noch keinesweges vollende etc. Untersuchung.

Setzt man reinen, hinlänglich fein zertheilten und getrockneten Schwefel zu reinem, namentlich sorgfältig entwässertem Aceton, welches mit trocknem Ammoniakgas gesättigt ist, so löst sich eine bedeutende Menge Schwefel auf zu einer grünen, klaren Flüssigkeit, welche bald braungelb und darauf kaffeebraun wird; sie bleibt alkalisch, selbst wenn der Schwefel in grossem Ueberschusse zugegen ist. Leitet man nun noch mehr Ammoniakgas und setzt ferner auch noch mehr Schwefel hinzu, so erhält man zuletzt eine röthlich-braune, stark gefärbte, dickflüssige, stark alkalische Masse mit einem schwefelwasserstoffähnlichen, aber zugleich eigenthümlichen unangenehmen Geruche. Dabei entwickelt sich deutlich Wärme, aber keine Gasart, namentlich kein Stickstoff. Das Ammoniak zersetzt sich hier so, dass Stickstoff und Wasserstoff sich zwischen dem Schwefel so wie dem Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff des Acetons vertheilen. Der Verf. hat versucht, die höchst verwickelte Reihe von Metamorphosen zu verfolgen, welche hier eintreten. Vornämlich hat er Versuche angestellt über das Verhalten des ursprünglichen, bei gewöhnlicher Temperatur gebildeten Productes, bei Erhitzung bis 50°, bei Erwärmung von 50° bis 95°, von diesem Punkte an bis 120°, bis 200° und endlich bis zu 275°.

Das ursprüngliche Product löst sich vollständig in Alkohol und Aceton auf, aber Aether lässt eine braune harzartige Masse ungelöst zurück, Aus dieser braunen ätherischen Auflösung kann man durch Wasser einen eigenthümlichen, gelb gefärbten Körper abscheiden, welchen der Verf. Thakceton nennt. Besser erhält man denselben auf folgende Art. Man neutralisirt jenes Product mit einer Auflösung von Oxalsäure in Aether, filtrirt die Flüssigkeit ab von der gefällten Mengung des oxalsauren Ammoniaks und einiger harzartiger Körper, behandelt dieselbe darauf mit Wasser, setzt dann noch ein

Digitized by Google

wenig schwefelsauren Kalk hinzu, zur Abscheidung eines Restes von oxalsaurem Ammoniak, dampft bis zur Trockenheit ab, zieht die trockne Masse mit Alkohol aus und trocknet endlich über Schwefelsäure die auf diese Art vom schwefelsauren Ammoniak befreite Auflösung ein.

Das Thakceton bildet eine braungelbe firnissartige Masse. Durch Erhitzung wird es zersetzt und giebt dabei unter starker Aufblähung Schwefelwasserstoffammonium, ein dunkelbraunes Oel, dem Geruche nach dem Hirschhornöle sehr ähnlich, und hinterlässt endlich in grosser Menge eine stickstoff- und zugleich schwefelhaltige Kohle. Es löst sich reichlich in Wasser und bildet damit eine sehr stark gefärbte Flüssigkeit; auch wird es von Alkohol und Aether aufgenommen, jedoch von dem letztern ziemlich sparsam. Es verhält sich neutral gegen die Pflanzenfarben. Weder neutrales noch basisch-essigsaures Bleioxyd fällt eine Auflösung desselben. Eine concentrirte Auflösung giebt mit salpetersaurem Silberoxyd einen gelbweissen Niederschlag, welcher bei der Erhitzung in der Flüssigkeit braun wird; eine etwas verdünnte Auflösung wird dadurch nicht gefällt. Mit Kalihydrat giebt es beim Erwärmen Ammoniak.

Unterwirft man das ursprüngliche Product in einem passenden Destillirapparate einer allmälig steigenden Wärme, so ist das Verhalten im Wesentlichen folgendermaassen. Bei ungefähr 50° beginnt eine ziemlich lebhafte Entwickelung von Ammoniak und Schwefelwasserstoffammonium, bald darauf geht ausserdem eine hellgelbe dünnflüssige Substanz in die Vorlage über. Wenn die Temperatur ungefähr 95° erreicht hat, so hört auch die Entwickelung von Ammoniakgas so gut wie ganz auf. Das Destillat enthält Wasser, wenig Aceton, ein wenig von einem aufgelösten ölartigen Körper, so wie endlich eine grosse Menge Ammoniak und Schwefelwasserstoffammonium.

Zwischen 95 und 120° geht nur ein Liquidum über; dieses theilt sich in zwei Schichten, von welchen die oberste braun und ölartig ist, die unterste gelb und wässerig.

Bei einer Temperatur zwischen 120 und 200° erhält man, ausser einem dickflüssigen Oele, einen krystallinischen Sublimat, welcher sich theils im Halse der Retorte, theils in der Vorlage absetzt. Dieses besteht aus Schwefelwasserstoffammonium und aus mehreren Stoffen, von denen wenigstens einer von eigenthümlicher Beschaffenheit ist, welchen Körper der Verf. Akcethin nennt.

Setzt man die Destillation bei allmälig steigender Hitze noch weiter fort, so fängt das braunschwarze Residuum, welches bisher vollkommen ruhig floss, an, sich aufzublähen, und giebt, während einer sehr schnell und sehr bedeutend wachsenden Aufblähung, noch eine geringe Menge von flüchtigen Producten. Bleibt man jetzt bei ungefähr 275° stehen, so hat man nach dem Abkühlen des Rückstandes eine sehr schwammige, aber spröde, graulich-schwarze Masse, dem äusseren Ansehen nach nicht unähnlich den Coaks.

Zieht man diese Masse nach einander mit Alkohol, Aceton, Schwefelkohlenstoff, Aether aus (durch welche zusammen ungefähr ¼

Digitized by Google

aufgelöst wird), so bleibt ein schwarzer, pulverförmiger Körper übrig, welchen der Verf. mit dem Namen Melathin bezeichnet. Was die Beschaffenheit des Residuums bei anderen Wärmegraden betrifft, so führt der Verf. an, dass, wenn man die Destillation bei gegen 200° (also vor dem Eintreten des Aufblähens) abbricht und nun das Residuum mit Aether mehrere Male auszieht, zuletzt ein braunrother Körper zurückbleibt. Behandelt man diesen mit Alkohol, so erhält man eine bräunlich-rothe Auflösung, indem ein wenig Melathin zurückbleibt. Aus der alkoholischen Auflösung wird durch Wasser ein Körper herausgefällt, welcher, getrocknet, pulverförmig ist und eine tief und rein braunrothe Farbe besitzt; diesen Stoff hat der Verf. Therythrin genannt.

Jene durch Aether erhaltene Auflösung isl dunkelbraun. Unterwirft man dieselbe einer Destillation bei allmälig steigender Wärme, so erhält man zunächst nach einer Portion so gut wie reinen Aethers eine Portion von ölhaltigem Aether, darauf, wie vorher, ein braunes Oel, so wie ein wenig Wasser, und bei ungefähr 170° einen krystallinischen Sublimat, welcher zum grössten Theile aus Akcethin besteht. Unterbricht man nun die Destillation bei gegen 200° und behandelt das Residuum auf die angeführte Weise, so ist das Verhalten desselben im Wesentlichen ganz, wie vorher beschrieben worden. Indem man wiederum diesen zweiten ätherischen Auszug einer Destillation, wie vorher, unterwirft, erhält man eine neue Portion Akcethin, und aus dem Residuum mittels Aether eine neue Portion Therythrin, und dieses Verhalten wiederholt sich wenigstens bei acht Mal wiederholter Destillation und darauf folgender Ausziehung des Rückstandes mit Aether.

Das Akcethin erhält man am leichtesten im reinen Zustande aus dem Sublimat, welcher sich bei der Destillation jenes ätherischen Auszuges bildet. Man braucht nur den Sublimat in so wenig heissem Alkohol wie möglich aufzulösen und die Auflösung zum Abkühlen hinzusetzen und etwas an der Luft verdampfen zu lassen. Das Akcethin schiesst dann in rhomboëdrischen, zuweilen ziemlich grossen, gelben Krystallen an. Man presst diese zwischen Papier aus, und reinigt sie durch Umkrystallisation.

Das auf solche Art dargestellte Akcethin hat eine reine gelbe Farbe; die Krystalle sind gewöhnlich durchsichtig und stark glänzend, es hat so gut wie keinen Geruch. Es schmilzt bei ungefähr 150° zu einem klaren, dünnflüssigen, schwefelgelben Körper, welcher bei einer etwas höheren Temperatur röthlich-braun und dickflüssig wird, aber bei dem Erkalten zu einer rein gelben, strahlig krystallinischen Masse gesteht. Bei einer nur wenig stärkern Hitze bildet es einen gelblichen Dampf, und bald hat sich Alles, ohne die geringste Spur einer Zersetzung und ohne eine bemerkbare Abscheidung von Wasser, als ein gelber krystallinischer Körper verflüchtigt, welcher sich in jeder Hinsicht verhält wie das auf nassem Wege krystallisirt erhaltene Akcethin. Nur wenn der Dampf über eine sehr stark erhitzte Stelle des Retortenhalses geleitet wird, bildet sich Schwefelwasserstoffammonium,

Digitized by Google

indem sich zugleich eine kohlige Masse ausscheidet. In eine Spiritusflamme gebracht, schmilzt es zu einer dunkelbraunen Masse, ohne anfangs deutlich in Brand zu gerathen. Mit starker Kalilauge giebt es nur beim Kochen Ammoniak. Verdünnte Salz- oder Schwefelsäure löst es ohne merkliche Veränderung und ungefähr in demselben Verhältnisse wie das Wasser auf. Dasselbe findet Statt mit mässig verdünnter Salpetersäure bei gewöhnlicher Temperatur; damit erwärmt, zersetzt es sich unter Abscheidung von schwefelähnlichen Flocken, und durch fortgesetztes Kochen mit starker Salpetersäure erhält man eine an Schwefelsäure sehr reiche Flüssigkeit.

Das Akcethin ist etwas schwer löslich in Wasser, leichter in Aether und noch mehr in Alkohol und Aceton. Die Auflösungen sind gelb, und nur auf rothes Lakmuspapier wirken sie schwach alkalisch. Selbst die wässerige Auflösung kann lange gekocht werden, ohne dass eine Zersetzung zu bemerken wäre. Bleisalze, Eisenoxydulsalze, Eisenoxydsalze (die beiden letzteren jedes für sich oder mit einander gemengt) verursachen weder einen Niederschlag, noch eine Farbenveränderung in einer wässerigen Auflösung von reinem Akcethin. Salpetersaures oder schwefelsaures Silberoxyd dagegen, zu einer möglichst concentrirten Akcethinauflösung gesetzt, bringt augenblicklich einen sehr starken, voluminösen, hellgelben Niederschlag hervor, welcher nach Verlauf von 5 bis 10 Minuten zu einem schneeweissen Pulver zusammenfällt; in einer verdünnten Auflösung zeigt sich nur nach längerer Zeit ein Niederschlag.

Der braunrothe Körper (das Therythrin), welchen man auf die oben beschriebene Weise erhalten hat, ist beinahe unauflöslich in Wasser; reiner (namentlich alkohol- und wasserfreier) Aether löst auch nur wenig davon auf; in Alkohol, Aceton und Schwefelkohlenstoff dagegen löst derselbe sich in bedeutender Menge auf; auch wird er in Menge und ohne merkliche Zersetzung von concentrirter Schwefelsäure sowohl als von starker Kalilauge aufgelöst. Die Auflösungen sind bräunlich-roth, und obgleich beinahe alle hier besprochenen Stoffe sich in einem hohen Grade durch Tiefe der Farbe auszeichnen, so ist diess doch ganz besonders beim Therythrin in vorzüglichem Grade der Fall. Die alkoholische Auflösung giebt nach dem völligen Eintrocknen eine dunkelrothe, harzähnliche spröde Masse, und das Therythrin hat unter keinerlei Umständen die Fähigkeit gezeigt, zu krystallisiren. Eine alkoholische Auflösung des Therythrins wird nicht durch essigsaures Bleioxyd gefällt, aber mit salpetersaurem Silberoxyd giebt dieselbe einen starken dunkelrothen Niederschlag. Durch Erhitzen bis etwas über 100° schmilzt es harzähnlich, durch stärkere Hitze wird es zersetzt und giebt, jedoch nur in geringer Menge, ein braunes, unangenehm riechendes Oel, ferner Schwefelwasserstoffammonium, und hinterlässt eine stark glänzende, äusserst schwer verbrennliche Kohle.

Jener schwarze Körper (das Melathin) ist durchaus unlöslich in Wasser; ebenfalls wird er (wie schon die Methode der Darstellung desselben beweist) nicht in einigermaassen bemerkbarer Menge von

Digitized by Google

Alkohol, Aceton, Aether, Schwefelkohlenstoff aufgelöst. Salzsäure wirkt nicht darauf ein, aber mit concentrirter Schwefelsäure giebt das Melathin eine braune Flüssigkeit, woraus durch W. sich braune Flocken abscheiden, Für sich allein giebt das Melathin bei der trocknen Destillation, ohne erst durch die Hitze zu schmelzen, nur eine Spur eines ölartigen Körpers, aber in sehr grosser Menge ein Gas, welches reich an Schwefelwasserstoff ist, und als Residuum eine kohlige Masse. Das Melathin ist sehr schwer zu verbrennen, selbst mit Hülfe des chlorsauren oder des salpetersauren Kalis. Wenn man dasselbe mittels einer hinreichenden Menge von chlorsaurem Kali verbrennt, so bildet sich in grosser Menge schwefelsaures Kali.

Aus dem Residuum der Destillation bei 200° (das folglich unter andern eine Portion Akcethin gegeben hatte) zog Z. den braunfarbigen Körper auf diese Weise aus: Die durch Behandlung des Rückstandes mit Aether erhaltene braune Auflösung wurde mit Wasser behandelt, welches unter andern das zurückgebliebene Akcethin entfernte. Der Niederschlag wurde wiederum in Aether aufgelöst, und um so viel wie möglich das noch vorhandene flüchtige Oel fortzuschaffen, wurde diese Auflösung zuerst bei einer gelinden Wärme eingedampft und zuletzt im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet.

Sowohl dieser, wie auch der aus dem ursprünglichen Producte auf die angeführte Weise erhaltene braune Körper ist unlöslich in Wasser, aber auflöslich sowohl in Aether wie in Alkohol und Aceton.

Aus dem braunen öl- und theerartigen Destillat, welches man zwischen 120 und 180° erhält, hat der Verf. sich bemüht, so viel wie möglich einen bestimmten Stoff nach folgender Methode darzustellen. Das Destillat wurde in Aether aufgelöst und zu der filtrirten Auflösung Alkohol gesetzt. Die Flüssigkeit wurde darauf verschiedene Male mit Wasser zusammengeschüttelt, indem ab und zu mehr Alkohol zugesetzt wurde, nach Abscheidung der erhaltenen gelben Auflösung des Akcethins und mehrerer Stoffe in dem wasser- und etwas ätherhaltigen Alkohol. Die übrigbleibende, noch stark alkalische Flüssigkeit wurde durch eine Auflösung von Oxalsäure in Aether neutralisirt und das dadurch Ausgeschiedene durch Filtriren von der Flüssigkeit getrennt. Das Filtrat wurde jetzt wiederum mit mehreren Portionen Wasser zusammen geschüttelt, bis dieses nicht mehr eine gelbe Farbe annahm. Die abfiltrirte Flüssigkeit wurde darauf einer Destillation unterworfen bei langsam steigender Hitze. Als angenommen werden konnte, dass aller Aether ausgetrieben war, so wurde das, welches als eine bräunlich-gelbe, klare, ölartige Flüssigkeit bei einer Temperatur zwischen 140 und 150° überging, für sich besonders gesammelt, bei welcher letztern Temperatur nämlich ein unklares braunes Oel mit dem Zeichen einer Zersetzung im Rückstande sich zu zeigen anfing. Der so erhaltene bräunlich-gelbe ölartige Körper hat im höchsten Grade den eigenthümlichen, höchst unangenehmen Geruch, mit welchem man fortwährend bei diesen Untersuchungen zu kämpfen hat, weil jenes Oel in grösserer oder geringerer Menge die Bildung

Digitized by Google

der meisten übrigen hierher gehörigen Stoffe begleitet. Der Verfasser hat diesem Körper den Namen Elathin gegeben.

Das Elathin ist leichter als Wasser und unlöslich in demselben; es kann nicht auf die gewöhnliche Art destillirt werden, ohne eine theilweise Zersetzung zu erleiden; es verbrennt mit stark russiger Flamme mit dem Geruche nach schwefliger Säure, aber ist nicht leicht entzündbar; durch Zusammenschütteln und Hinstellen mit einer starken wässerigen Auflösung von Kali bildet es eine Flüssigkeit, die ziemlich reich ist an Schwefelkalium; mit einer alkoholischen Kaliauflösung bildet es zuerst eine klare Auflösung, aber diese setzt später einen weissen salzartigen Körper ab, welcher Schwefelkalium zu sein scheint. *(J. f. pr. Chem. XXIX. p. 371—382.)*

Kleinere Mittheilungen.

Kampherschwefelsäure. Walter hat sich durch die Bemerkungen von Dumas zu einer Revision seiner Arbeit über die Kampherschwefelsäure veranlasst gesehen. Er bestätigt, dass Kamphersäure und wasserfreie Schwefelsäure in der Kälte durchaus nicht auf einander wirken. Erst in der Wärme entwickelt sich Kohlenoxydgas. Nach beendigter Einwirkung verdünnt man mit Wasser, filtrirt die unzersetzte Kamphersäure ab und lässt die Lösung im Vacuo neben Schwefelsäure krystallisiren, worauf man die Säure durch Umkrystallisiren reinigt. Die sorgfältigste Analyse führt auf die Formel $C_9 H_{14} O_2, SO_2 + 3 H_2O$; so dass also die Kamphersäure 1 At. C verliert und dafür SO_2 aufnimmt. Die Säure hat dieselbe Sättigungscapacität, wie die Kamphersäure, weicht aber von derselben durch die Hartnäckigkeit ab, mit der sie ein Wasseratom zurückhält. (*l'Institut No.* 500.)

Peligot über den Thee. Der Verf. stellt das Thein dar, indem er den Thee heiss infundirt, die Infusion mit bas. essigs. Blei, dann mit Ammoniak, zuletzt mit Schwefelwasserstoff behandelt, filtrirt und zur Krystallisation verdampft. Das in der Mutterlauge noch zurückbleibende Thein kann noch durch Gerbstoff ausgefällt werden. In grünem Gunpowder Thee fand Peligot so 6,21—5,84 p. c. Thein. — Dieselbe Theesorte gab bei der Elementaranalyse 6,62 p. c. Stickstoff (Pekoe 6,58, Sonchoug 6,15, Assem 5,10 p. c.); in dem trocknen Rückstande des abgerauchten Infusums enthielt Gunpowder 4,35 p. c. Stickstoff, Suochong 4,7 p. c. Dieser Stickstoff ist mehr, als dem Thein entspricht. Die durch Infusion erschöpften und bei 110° getrockneten Blätter enthalten bei Gunpowder noch 4,3 p. c., bei Souchong 4,46 p. c. Stickstoff. Kocht man sie mit kalihaltigem Wasser und fällt den braunen Auszug durch verdünnte Schwefels. oder Essigs., so erhält man einen reichlichen Niederschlag, der 8,45—9,93 p. c. Stickstoff enthält. Alkohol und Aether ziehen daraus eine grüne Substanz, welche eine fette Säure enthält, dann lässt sich noch Pectin ausziehen. Der Rückstand verhält sich ziemlich wie Casein, welches in dem Blatte an Gerbstoff gebunden zu sein scheint und nur durch Alkalien ausgezogen werden kann. Die Blätter enthalten 10—20 p. c. davon und selbst nach mehrmaliger Behandlung mit verdünnter Kalilösung enthielt der Blattrückstand immer noch 2,73 p. c. Stickstoff. (*l'Institut No.* 499.)

Digitized by Google

Anzeiger.

Die Gebühren für die Zeile oder deren Raum sind 2 Ngr. — Alle angezeigten Bücher sind durch **Leopold Voss** in **Leipzig** zu beziehen.

So eben ist bei **Karl Winter** in **Heidelberg** erschienen:

Leopold Gmelin,

Geh. Hofrath und Professor in Heidelberg,

Handbuch der Chemie.

Vierte umgearbeitete u. bedeutend vermehrte Auflage.

gr. 8. in 6 Bänden.

Zehnte und elfte Lieferung à 54 kr. oder 15 Ngr. (12 gGr.)

Von den ersten Chemikern unserer Zeit als ein Meisterwerk anerkannt, ist diesem Handbuche der Chemie bereits in seinen drei früheren Auflagen in hohem Grade das Vertrauen des naturkundigen Publikums zu Theil geworden. — Die vorliegende vierte Auflage erscheint nun an Inhalt beinahe verdoppelt und umfasst in systematischem Zusammenhange das ganze chemische Wissen mit einer Vollständigkeit und Zuverlässigkeit, wie sie in keinem ähnlichen Handbuche vereinigt gefunden werden. Nicht leicht wird ein Chemiker vom Fach dasselbe entbehren können; — aber auch der Physiker, Mineraloge, Arzt, Pharmaceut, Techniker und Agronom wird es mit grösstem Nutzen gebrauchen. — Der erste Band liegt in jeder Buchhandlung zur Einsicht vor, der zweite wird in wenigen Monaten vollendet sein und der dritte diesem unmittelbar nachfolgen. — Der Subscriptionspreis besteht noch bis Ende dieses Jahres, mit Anfang des nächsten Jahres tritt für den ersten Band der Ladenpreis von 4 Rthl. ein.

Im Verlage der Unterzeichneten ist erschienen:

Dr. Thomas Grahams Lehrbuch der Chemie. Bearbeitet vom Prof. Dr. Fr. Jul. Otto. In drei Bänden. Mit zahlreichen in den Text eingedruckten Holzschnitten. gr. 8. Fein Velinpap. Lief. 14—16. geh. Preis: 1 Rthl. 15 Ngr. (12 gGr.)

Mit der 16ten Lieferung schliesst der zweite Band und damit die anorganische Chemie. Der dritte Band, die organische Chemie umfassend, ist unter der Presse und werden die ersten Lieferungen desselben im September d. J. ausgegeben.

Braunschweig, 15. Juli 1843.

Friedr. Vieweg & Sohn.

Ankauf einer Apotheke.

Für einen zahlfähigen bereits examinirten Pharmaceuten sucht eine gut rentirende Apotheke das Comptoir von

Clemens Warnecke in Braunschweig.

Offerten werden **franco** erbeten.

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Hirschfeld.**

Digitized by Google

Pharmaceutisches Central Blatt.

6. Septbr. 1843. № 40.

Redaction: Dr. A. Weinlig.

INHALT. Ueber die Fettbildung bei den Grasfressern und über die Entstehung der Milch, von Dumas, Boussingault und Payen. — Berzelius, über die Verbindungen des Schwefels mit dem Phosphor. (Fortsetzung von S. 605.) — Zeise, über die Producte der trocknen Destillation des Tabaks, und die Bestandtheile des Tabaksrauchs.

KL. MITTH. Kupfervergiftung. — Rademacher's Pflaster gegen hartnäckige Geschwüre.

Ueber die Fettbildung bei den Grasfressern und über die Entstehung der Milch, von Dumas, Boussingault und Payen*.

Bekanntlich haben die Verf. eine der Liebig'schen entgegengesetzte Meinung in Bezug auf den Ursprung des Fettes der Thiere. Sie meinen, dass schon die bekannte directe Aufsaugung der Fette durch die Chylusgefässe, der zunehmende Fettreichthum des Chylus bei fetter Nahrung, das längere Verweilen der Fettkügelchen im Blute nach Injection von Milch in die Gefässe u. s. w. dafür sprechen, dass alles Fett der Thiere, wo nicht allein, doch gewiss grösstentheils als solches in den Körper komme. Diess verstehe sich bei Fleischfressern ziemlich von selbst, sei aber allerdings bei Pflanzenfressern direct zu beweisen. - Bei Beurtheilung der Annahme, dass die Fette eigentlich in den Blättern der Pflanzen, besonders in der Form wachsartiger Körper entstehen, in dem Körper der Grasfresser in andere Fettarten metamorphosirt werden und besonders in Stearinsäure und Oelsäure, und endlich in den Fleischfressern sich wieder grösstentheils zu Margarinsäure — in allen diesen Fällen aber auch nebenbei zu den flüchtigen Fettarten des Blutes u. s. w. — umsetzen, abgesehen

* Vergl. hierzu besonders die letzte Abhandlung von Liebig S. 193 ff. dieses Jahrgangs, in welcher L. bereits mehrere Punkte der folgenden Abhandlung zu widerlegen sucht. D. Red.

Digitized by Google

davon, dass eine vollständige Verbrennung sie geradezu in Gestalt von Kohlensäure und Wasser ganz eliminiren kann, haben wir auf einige wichtige Eigenschaften der Fette Rücksicht zu nehmen. Es sind diess die gegenseitige unbeschränkte Löslichkeit der Fette in einander, die nachgewiesene Möglichkeit des Ueberganges einer Fettart in die andere, die Unlöslichkeit in Wasser (wodurch ihre Abscheidung in Natur durch den Urin unmöglich wird). Man kann durch folgende Reihe, in welcher die Stearinsäure wegen ihres bekannten Zusammenhanges mit der Margarinsäure fehlen kann, die Oelsäure aber, wegen der Unsicherheit ihrer Formel nicht aufgenommen werden konnte, zeigen, dass sich durch blosses Zuthun von C_2 und H_4 (bekanntlich die Aequivalente von C und H nach GERHARDT) alle Hydrate der fetten Säuren aus Wasser und Kohlensäure, auch aus ölbildendem Gase ableiten lassen:

Wasser		H_8	O_4
Oelbild. Gas	C_2	H_4	
Kohlensäure	C_2		O_4
Ameisens.	C_2	H_4	O_4
Essigsäure	C_4	H_8	O_4
Buttersäure?	C_8	H_{16}	O_4
Baldrians.	C_{10}	H_{20}	O_4
Oenanthyls.	C_{14}	H_{28}	O_4
Cocinsäure	C_{26}	H_{52}	O_4
Myristins.	C_{28}	H_{56}	O_4
Aethalsäure	C_{32}	H_{64}	O_4
Margarins.	C_{34}	H_{68}	O_4

Andererseits wissen wir, dass, während alle fetten Säuren als Oxyde polymerischer Kohlenwasserstoffe angesehen werden können, der Traubenzucker nach PELIGOT die Elemente von Wasser, Kohlensäure und ölbildendem Gase enthält ($C_8\ O_{16} + H_{24}\ O_{12} + C_{16}\ H_{32}$) und wir wissen ja auch, dass er durch Gährung Alkohol und Essigsäure, Fuselöl und Baldriansäure liefern kann*.

Es kommt also bei Bildung der Fette nur darauf an, auf irgend eine Art Kohlenwasserstoff zu produciren und ihn, in grösserer oder geringerer Anzahl von Volumen condensirt zu oxydiren; an Gelegenheit zu Erzeugung von Kohlenwasserstoff fehlt es aber bei den Pflanzen nicht, und namentlich sehen wir in vielen Fällen den Zuckergehalt des Stengels verschwinden, während der Fettgehalt der Frucht zunimmt. Und allerdings würde auch von chemischer Seite her nichts gegen die Bildung von Fett aus Zucker (Stärke u. s. w.) auf dem oben bezeichneten Wege während der Digestion der Thiere (aber auch nur während dieser) eingewendet werden können, eine Meinung, die immer noch weit von der Annahme der Entstehung der Fette im Blute

* Bekanntlich ist kürzlich in der That die Entstehung der Buttersäure durch Gährung aus Zucker nachgewiesen worden.

Digitized by Google

entfernt ist *. Indessen ist jedenfalls zu zeigen, dass das Thier in der Regel nur fertige Fettsubstanzen aufnimmt und metamorphosirt und nur unter besonderen Umständen Fette aus Zucker, Stärkmehl u. s. w. erzeugt. Huber und nach ihm Gundlach haben zwar gezeigt, dass Bienen auch, wenn sie mit ganz wachsfreiem Honig genährt werden, noch Wachs produciren; es hätte aber dann auch gezeigt werden sollen, dass sie während dieser künstlichen Diät weder an Fettgehalt, noch an Gewicht überhaupt abnehmen; denn auch die Amme fährt fort, Milch abzusondern, wenn man ihr fett- und eiweisshaltige Nahrung entzieht, aber auf Kosten ihrer eignen Substanz. Dass aber das Wachs der Bienen unter den angeführten Umständen sich immer mehr mit Stearin und Olein (also dem eigenen Fette der Bienen) mengt, hat Huber selbst angegeben. Eben so wenig beweist nach Dumas das Liebig'sche Beispiel vom Fettwerden der Gänse bei blosser Maisnahrung; denn der Mais enthält viel Oel.

Durch mechanische Sonderung findet man zunächst, dass die Maiskörner dem Gewichte nach aus 6 p. c. *Episperma* (worin 47,5 p. c. Holzfaser), 80 p. c. *Perisperma* (worin 80 Stärkmehl, 13 Kleber u. s. w., 3 Holzfaser, 1,5 Oel und 2,5 Salze), 12,5 p. c. Embryokörper (worin 63 p. c. fettes Oel) u. endlich 1,5 p. c. Embryo selbst (in dem die stickstoffigen Körper vorwalten) besteht. Im ganzen enthält das Maiskorn 71,2 Stärkmehl, 12,3 stickstoffhaltige Körper, 8,75 fettes Oel, 6,2 Holzfaser, 0,5 Dextrin und Zucker, 1,2 Salze, äther. Oel und Farbstoff. Unter allen Getreidearten ist der Mais die ölreichste und enthält dabei nicht weniger Stickstoff, als die reichste unter den übrigen. In dem Oelgehalte der Cotyledonen liegt auch der Grund, warum Maismehl an der Luft bald übelschmeckend wird. Wiederholte Analysen mit verschiedenen Maissorten bestätigten obige Resultate und namentlich hielt sich der Oelgehalt immer zwischen 7,5 und 9 p. c. Mehl von Mais aus dem Jura enthielt im trocknen Zustande 1,85 p. c. Stickstoff = 12 p. c. nährende stickstoffhaltige Substanzen. Mais aus der Pariser Gegend bestand aus 89,6 Perisperma und 10,4 Embryo u. enthielt 8,1 p. c. Oel, Mais aus der Lombardei (*Z. Mais v. rostrata*) enthielt 90,1 Perispermen, 9,9 Embryon und 7,8 p. c. Oel.

Auch Reis und afrikanischer Weizen enthalten viel Fett. — Der Reis hat einen sehr kleinen, nur 1 p. c. des ganzen Gewichts ausmachenden Embryo, der am käuflichen Reise meist fehlt und aus Cellulose, fettem Oel und zwei stickstoffigen Substanzen besteht. Der ganze trockne Same besteht aus 86,5—87,5 Stärke, 3—3,5 Faser, 6,9—7,9 unlösliche stickstoffige Substanz, 0,8—1,3 dito auflösliche, 0,5 Dextrin und Zucker, 0,85—0,1 fettes Oel, circa 0,5 Salze u. s. w. Der käufliche Reis ist mehr oder weniger wasserhaltig und durchscheinend, beim scharfen Trocknen wird er ganz undurchsichtig; so

* Liebig leitet bekanntlich die Fette aus Zucker und Stärke auf ganz andere Weise ab. Die Verf. meinen, dass diese Weise die Bildung des Glycerins zu erklären nicht im Stande sei.

Digitized by Google

wie man ihn aber in W. wirft, saugt er wieder Wasser ein, bläht sich auf und zerfällt. Sollen die Körner recht gross werden, so muss man sie in der Kälte einwässern und dann in ein Uebermaass siedenden Wassers werfen. — Rührt man den Reis mit kaltem Wasser an und versetzt ihn dann mit seinem 50fachen Gewichte W. von 90° und einer Auflösung von Diastase, so tritt eine Reaction ein, in deren Folge sich fast alle stickstoffige Substanz nebst dem Gewebe unlöslich abscheidet. — Die Elementaranalyse des Reises gab 1,55 p. c. Stickstoff.

Lufttrockner Hafer enthielt 3,3 p. c. fettes Oel, gestossenes Korn (Roggen) 1,75 p. c. eines orangegelben Fettes.

Von dem harten afrikanischen Weizen bildet das Perisperm 98,6, Embryo und Cotyledonen nur 1,4 p. c.; er wird muthmaasslich viel weniger Fett enthalten, als der Mais. Weizen von Venezuela gab 2,6 p. c. Oel und 2,75 p. c. Stickstoff. Bei einer besondern Untersuchung des Mehls, der groben und der feinen Kleie auf W. und Fett erhielt man folgende Resultate:

	Mehl.	Feine Kleie.	Grobe Kleie.
Wasser	14,3	13,6	13,6
Fette Substanzen durch Aether ausgezogen.	1,4	4,8	5,2
Rückstand	84,6	81,8	81,5

Die lufttrockene grobe Kleie enthielt 2,9 p. c. Stickstoff.

Diese Beispiele werden genügen, zu zeigen, dass alle Getreidekörner, wenn auch in ungleicher Vertheilung, fettes Oel enthalten, am meisten aber der Mais.

Aber auch in den Futtergewächsen ist Fett*. Wenn wir einerseits wissen, dass eine gute Milchkuh 100 Kil. Heu frisst und dafür 42 Litres Milch, worin 1,5 Kil. Butter, liefert, so lassen sich mit Leichtigkeit andrerseits aus trocknem Heu 1,9 p. c., ja bei besonderer Sorgfalt 3—4 p. c. Fett durch Aether ausziehen. Boussingault fand im Wiesenheu durchschnittlich 2 p. c., im Wiesenklee 3—4 p. c. Fett. Afrikanisches Weizenstroh gab an Aether und ätherhaltigen Weingeist im Mittel 3,2 p. c. ab, Pariser Weizenstroh 2,4 p. c., frische Luzerne enthält 30 p. c. trockne Substanz, darin 6 p. c. stickstoffhaltige Bestandtheile; getrocknete Luzerne giebt 3,5 p. c. Fett und 23 p. c. stickstoffhaltigen Nahrungsstoff; Haferstroh lieferte 5,1 p. c. eines dunkelgelben harzigen Fettes; Mehl von Saubohnen gab 2 p. c. Fett; getrocknete Runkelrübensubstanz 0,34 p. c. (also frische ungefähr 0,05 p. c.); trockne Möhren 1,00 p. c. (Fett incl. Cerolin und Farbstoff, also frische ungefähr 0,16 p. c.), endlich trockne Kartoffelmasse 0,32 p. c. Fett (also frische 0,08 p. c.).

Um die Frage über die Quelle des Fettes in der Milch der Kühe

---

* Man darf nicht vergessen, dass die Verf. alles durch Aether Ausziehbare hier Fett nennen. D. Red.

Digitized by Google

möglichst vollständig zu lösen, hat Boussingault einen Versuch mit 7 Schweizerkühen auf seinem Gute Bechelbronn angestellt, welcher ein Jahr lang dauerte und während dessen mit der grössten Genauigkeit Nahrung und Milch gewogen und rücksichtlich des Fettgehaltes untersucht wurde. Während dieses Jahres gaben alle 7 Kühe 17576 Litres Milch von einem mittl. spec. Gew. = 1,035, also 18191 Kilogr., darin war mit sehr geringen Abweichungen constant 3,7 p. c. Butter, also in der ganzen Quantität während eines Jahres 673 Kil. Während der Zeit frass jede Kuh täglich 15 Kil. Heu, Grummet und Klee, also alle zusammen im Ganzen 38325 Kil., welche bei Annahme von nur 1,8 p. c. Fettgehalt bereits 689 Kil. ausmachen; der wahre Fettgehalt beträgt indessen ziemlich das Doppelte.

Ein ganz specieller Versuch wurde mit einer *Esmeralda* genannten ausgewählten Kuh vom 1—30. Januar angestellt. Die Kuh hatte am 26. Septbr. gekalbt, am 4. Novbr. war sie wieder belegt worden. Während der ersten 22 Tage erhielt sie täglich 5 Kilogr. Heu, 1 Kilogr. Oelkuchen, 30 Kil. weisse Rüben und 1 Kil. Weizenkleie; in dieser Zeit gab sie täglich 6—7½ Litres Milch; vom 23. Januar an erhielt sie täglich 7,5 Kil. Heu, 4,5 Kil. Weizenstroh und 27 Kil. Runkelrüben, von da an bis zum 30. Januar gab sie täglich 6—6½ Litres Milch, von derselben Qualität wie bisher. Während 4 Tagen, vom 24—27. Jan., wurden die Excremente genau bestimmt, weshalb sie in einem mit Fliessen gepflasterten Stalle stand. Der feuchte Koth wurde alle Abende gewogen und jedesmal der Wassergehalt einer Probe, so wie durch Extraction der getrockneten Probe mit Aether und Aetherweingeist der Fettgehalt bestimmt. In gleicher Art wurden stets Proben der Nahrungsmittel auf Fett untersucht und der Buttergehalt der Milch nach Peligot bestimmt. Die Ergebnisse dieser vier Tage waren folgende:

Nahrung.		Darin Fett.	Producte.		Darin Fett.
Runkelrüben	108 Kil.	108 gr.	Milch	24720 Kil.	915
Heu	30 „	1110 „	trockn. Koth.	13845 „	498
Stroh	18 „	396 „			
		1614 gr.			1413 gr.

so dass ausser dem durch Milch und Koth entleerten Fette immer noch ein Ueberschuss von 201 Gr. Fett abgelagert oder verbrannt werden konnte. Was ist endlich gegen die Erfahrung zu sagen, welche B. gemacht hat, dass, wenn man die obige Nahrung zur Hälfte durch Rüböl kuchen ersetzt, welche noch viel Oel enthalten, die Milchabsonderung zwar ungestört fortgeht, und die Kühe gesund bleiben, aber die Milch sehr reich an einer mehr flüssigen und sehr deutlich nach Rüböl schmeckenden Butter wird. Bei milchgebenden Kühen darf man keineswegs alles Heu oder Stroh und dergl. durch Rüben und ähnliche sehr ölarme Nahrungsmittel ersetzen, wenn sie nicht leiden sollen, so gut auch ein solches Futter von Ochsen vertragen wird. Die Praxis hat auch lange den Nutzen öliger Nahrung für Milchkühe ge-

Digitized by Google

zeigt. Es scheint also, als ob man einen absichtlichen Einfluss auf die Zusammensetzung der Milch durch das Futter üben könnten würde.

Nach Riedesel bedarf eine Kuh von 600 Kil. Gewicht täglich 10 Kil. trocknes Heu zu ihrem blossen Unterhalte; für jedes Kil. Heu mehr kann sie aber 1 Litre Milch geben. Ist diess auch nicht in dieser Ausdehnung wahr, so ist es doch wesentlich richtig, dass bis zu einer gewissen Menge von Futter noch nichts für die Milchsecretion übrig bleibt. Bekannt ist es ferner, dass eine Milchkuh, welche fett wird, in demselben Maasse weniger Milch absondert. Damoiseau hat gefunden, dass bei einer aus Luzerne, Haferstroh, Grummet, etwas Salz und Runkelrüben zusammengesetzten Nahrung für Milchkühe 40 Kil. Runkelrüben das Maximum, 34 Kil. Möhren das Mittel, 25 Kil. Kartoffeln das Minimum an Milch und resp. Rahm liefern, eben so geben 14 Kil. Runkelrüben das Maximum, 11,9 Kil. Möhren das Mittel, 8,7 Kil. Kartoffeln das Minimum bei Eselinnen. Reduciren wir diese Werthe auf trockne Substanzen, so finden wir in der That, dass die Kartoffeln den geringsten Milchertrag geben. Man sieht also, wie sehr man sich irrt, wenn man das Futterstroh blos als ein Magenfüllungsmittel ansieht. Die Rüben und ähnliche wasserreiche Nahrungsmittel wirken auf die Milchsecretion zunächst nur durch ihren Wassergehalt günstig; daher leisten die Kartoffeln hierin am wenigsten. Im Uebrigen sind es diese Bestandtheile der Nahrung, welche bei der Milchkuh zum Lebensunterhalte dienen, während Stroh, Heu, Klee u. s. w. die Milchbestandtheile liefern.

Riedesel ist in Bezug auf die Mästung der Ochsen zu ganz ähnlichen — allerdings auch etwas zu hohen — Resultaten gekommee, indem er fand, dass ein Ochse von 600 Kil. Gewicht täglich 10 Kil. Heu braucht, ohne fett zu werden; dass er dagegen bei 20 Kil. Heu täglich 1 Kil. an Gewicht zunehmen kann. Dieses Kil. Gewichtszunahme würde bestehen (nach dem angegebenen Fettgehalte des Heues) aus höchstens 0,37 Kilogr. Fett und 0,63 Kil. feuchtes Fleisch (= 0,16 trocknes). Bei der Mästung geht also mehr als die Hälfte der überschüssigen stickstoffhaltigen Substanzen der Nahrung verloren, so wie die blossen Verbrennungsunterhalter, während die Milchkuh fast alles dies auch zu Käse und Milchzucker verarbeitet. Die Milchkuh gewährt also offenbar aus derselben Futterquantität ökonomisch fast die doppelte Menge von Producten, wie der Mastochse. Yvart bemerkt ganz richtig, dass bei den Kühen die Fettbildung mit der Milchsecretion zu alterniren scheint. Die besten Milchkühe bleiben lange mager; die englischen Kühe von der *Durham*-Race werden schnell fett, halten aber auch mit der Milch nicht lange aus.

Dass man mit Kartoffeln allein ein Schwein nur schwer fett machen kann, ist eine Erfahrung. Die Verf. haben in einem Versuche gefunden, dass zwei Schweine von *Hampshire* nach Genuss von 30 Kil. Kleber und 14 Kil. Stärke nur 8 Kil. an Gewicht zugenommen hatten, während in derselben Zeit zwei andere Schweine derselben Race durch Genuss von 45 Kil. gekochten Fleisches von Schöpsköpfen, das 12—15 p. c. Fett enthielt, um 16 Kil. zu nehmen. Und

Digitized by Google

dennoch enthielt die Pflanzennahrung aus Kleber und Stärke mehr Kohlenstoff und Stickstoff, als das Fleisch, welches trocken berechnet aus 7 Kil. Fett und 9,5 Kil. Muskelsubstanz bestand. — In einem zweiten Versuche nahmen 4 Schweine bei gekochten Kartoffeln, Möhren und etwas Korn um 53,5 Kil. zu; in derselben Zeit, wo vier andere bei gekochten Schöpsköpfen 103 Kil. gewannen. Nimmt man nun wie oben an; dass etwa $^1/_3$ der ganzen Gewichtszunahme aus Fett besteht, so findet man, dass fast alles genossene Fett im Zellgewebe fixirt wird. — Seit einigen Jahren wendet man im Grossen hier und da die Mast der Schweine mit gekochtem Fleische an, und man findet, dass das Fleisch abgemagerter Thiere durchaus nicht zum Fettwerden zureicht.

Liebig hat behauptet, dass die Fleischfresser im Allgemeinen kein Fett bildeten. Die Cetaceen sind aber bekanntlich wahre Fleischfresser und haben doch viel Fett. In Bezug auf Seethiere kann indessen hier bemerkt werden, dass Morren's Entdeckung niederer Seethiere, welche Kohlensäuregas zersetzen, die Möglichkeit zeigt, dass auch ohne wahre Pflanzen von dieser Seite her die Elemente zur Fetterzeugung gewährt werden können. — Die Verf. haben den Cadaver einer fetten Katze untersucht und gefunden, dass wenigstens 19 p. c. seines Gewichts im frischen Zustande, aber 49 p. c. im trocknen Zustande Fett waren, dass das trockne Muskelfleisch mit anhängendem Zellgewebe sogar 54 p. c. Fett enthielt.

In den niederen Cordilleren halten sich viele Bären *(Ursus ornatus)* auf, welche die sehr ölreichen Früchte und jungen Triebe der Palmen fressen und sehr fett werden; an denselben Orten finden sich auch viele Tiger ein, welche die Bären fressen. Hier ein Bild im Kleinen von dem Wege des Fettes durch die Reihe der Organismen.

Die Verf. meinen also Grund genug für ihre Ansicht zu haben, dass zwar die Möglichkeit einer Fettbildung aus Zucker, Stärke u. s. w. nicht zu läugnen, aber gar kein Grund für eine wirkliche Annahme der Art vorhanden sei, dass vielmehr alles Fett nur als von den Pflanzen gebildetes Wachs oder Oel aufgenommen und von den Thieren höchstens in andere Fettarten metamorphosirt werde. Sie zeigen, dass Liebig neuerdings den Fettgehalt der Pflanzennahrung zugegeben, im Mais ebenfalls nicht unbeträchtliche Fettmengen gefunden, sich auch selbst für die vorzugsweise Bildung der Fette in den Pflanzenfressern erklärt habe. Liebig halte die Annahme einer Fettbildung aus Wachs für unrichtig, Lewy habe aber gezeigt, dass Wachs leicht in Stearinsäure und Margarinsäure übergeht und Gerhardt, dass Wachs durch Salpetersäure dieselben Producte liefert, wie andere Fettarten. Liebig scheint die Concurrenz der Proteinverbindungen zu Fettbildung selbst aufgegeben zu haben. Was aber die Bildung von Fett aus Zucker anlangt, so können sich die Verf. auf diese Art allenfalls das Zustandekommen von Fettsäuren, aber nicht von neutralen, glycerinhaltigen Fetten erklären; wo kommt also das Glycerin her? Uebrigens hat, wie die oben mitgetheilten Versuche zeigen, Liebig aus den

Digitized by Google

blos im Allgemeinen über den Einfluss der Nahrungsmittel auf die Milchabsonderung von Boussingault angestellten Untersuchungen irrig auf die Unabhängigkeit der Milchsecretion vom Fettgehalte der Nahrung geschlossen. Wenn sich als wesentliche Bedingung des Fettwerdens ergiebt, dass die Respiration, überhaupt der organische Verbrennungsprocess, langsamer sei, so ist diess offenbar nicht, um Fett im Blute zu bilden, sondern um die Verbrennung des in den Chylus aufgenommenen Fettes zu verhindern. Und so scheint sich allerdings keine Thatsache darzubieten, welche nicht ungezwungener aus einer unmittelbaren Aufnahme des in Substanz in den Darmkanal gebrachten Fettes durch die Chylusgefässe erklärt werden könnte. *(Annal. de Chim. et de Phys. Trois. Sér. T. VIII, Mai* 1843. *pag.* 63—114.*)*

Berzelius, über die Verbindungen des Schwefels mit dem Phosphor. (Fortsetzung von Seite 605).

Rother Unterschwefelphosphor. Brrz. bereitete Schwefelmangan durch Fällen mit Ammoniumsulfhydrat, trocknete den gewaschenen Niederschlag und erhitzte ihn in einem Strome von trocknem Schwefelwasserstoffgas, so lange sich noch Wasser bildete und Schwefel wegging. Das auf diese Weise erhaltene grüne Schwefelmangan wurde in einen kleinen Apparat gebracht, der aus drei Kugeln bestand, welche ½ Zoll von einander entfernt an einem Barometerrohr ausgeblasen waren, so dass das Schwefelmangan in die mittelste Kugel zu liegen kam. Mit Hülfe einer Pipette wurde Unterschwefelphosphor auf das Schwefelmangan gebracht, und das eine Ende des Rohrs mit einem Wasserstoffgas-Apparate, der mit einem Chlorcalciumrohr versehen war, in Verbindung gesetzt. Nachdem alle atmosphärische Luft ausgetrieben worden war, wurde die mittlere gelinde erhitzt mittels einer Spirituslampe mit cylindrischem Dochte, der so wenig hinauf geschroben war, dass die Flamme einen blauen Ring bildete, in einer Entfernung von 2½ Zoll von der Kugel. Das Schwefelmangan vereinigte sich dann mit dem Unterschwefelphosphor unter solcher Wärmeentwickelung, dass der Ueberschuss des letzteren augenblicklich in beide Seitenkugeln abdestillirte. Aus dem, dem Wasserstoffgasapparate zugekehrten Ende des Rohrs und aus der ersten Kugel destillirte dasselbe dann in dem Wasserstoffgasstrome in die mittlere Kugel und aus dieser wieder durch dieselbe Hitze in die dritte Kugel. Als sich dann in der ersten und zweiten Kugel sichtbar keine Spur von Unterschwefelphosphor mehr auf dem Glase condensirte, wurde die Masse in dem Wasserstoffgasstrome erkalten gelassen. Das Rohr wurde zwischen der zweiten und dritten Kugel, die das Destillat enthielt, abgeschnitten.

Die Verbindung war grün, aber von einer gelbgrünen Farbe, die verschieden von dem zu dem Versuche angewandten Schwefelmangan

Digitized by Google

war. Sie hatte gleichwie die Innenseite des Glases, hier und da in der Oberfläche rothe Flecke von einem rothen Schwefelphosphor, welche abgeschabt wurden. Sie bestand aus gelbgrünen Klumpen, die ein ähnlich gefärbtes Pulver gaben. Bei der trocknen Destill. gab sie, noch unter der Glühhitze, flüssigen Unterschwefelphosphor, mit Zurücklassung eines rein grünen Schwefelmangans. In offener Luft erhitzt entzündete sie sich und brannte mit starker Phosphorflamme und Zurücklassung eines rein grünen Schwefelmangans. Sie wurde mit Salzsäure übergossen, worin sich Schwefelmangan auflöste unter heftiger Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas, und unter Zurücklassung von pommeranzengelben leichten Klumpen, welche die Gestalt der eingelegten Verbindung hatten. Als sich dann bei fortgesetzter Digestion kein Schwefelwasserstoff mehr entwickelte, ungeachtet die Säure noch weit von ihrer Sättigung entfernt war, wurde alles auf ein Filtrum gebracht, mit Wasser gut ausgewaschen, so lange dasselbe noch durch salpetersaures Silberoxyd getrübt wurde, und unter einer Glasglocke über Schwefelsäure getrocknet.

Es ist ein pommeranzenfarbiges Pulver, welches mit ochergelber Farbe stark abfärbt, weder Geruch noch Geschmack besitzt, und + 80° und einige Grade darüber verträgt, ohne sich zu entzünden. Bei der trockenen Destillation wird es zunächst dunkelroth, darauf schwarz und dann verwandelt es sich ohne zu schmelzen in flüssigen Unterschwefelphosphor, welcher überdestillirt. Es ist unlöslich in Wasser und in Alkohol, verändert sich nicht durch Kochen mit Salzsäure, und löst sich wenig in kaltem kaustischen Kali. Ist dasselbe concentrirt, so entwickeln sich langsam Blasen von einem nicht selbst entzündlichen Phosphorwasserstoffgase, und das Alkali nimmt in demselben Verhältnisse ein wenig phosphoriges Sulfid und unterphosphorige Säure auf. Das, was sich auflöst, ist sehr wenig, die Lösung wird blassgelb, und scheidet phosphoriges Sulfid ab, wenn man sie mit Salzsäure sättigt, wobei sich der Geruch nach Schwefelwasserstoffgas entwickelt. Bei der Digestion und dem Kochen entstehen dieselben Producte, wie mit dem flüssigen Unterschwefelphosphor. Von Ammoniak wird sie in kleiner Menge mit gelber Farbe aufgelöst.

Verbindung von Unterschwefelphosphor mit Phosphorsulfür. Behandelt man Schwefelzink, bereitet mit derselben Vorsicht, wie beim Schwefelmangan angeführt worden ist, in einem ähnlichen Apparate, der aber nur zwei Kugeln zu haben braucht, weil hier die Erhitzung bei der Verbindung nicht so stark ist, mit Unterschwefelphosphor in Wasserstoffgas bei einer ungefähr eben so geringen Hitze, so färbt sich die Masse allmälig roth, wie Mennige. Die Hitze muss sehr vorsichtig regulirt werden, weil, wenn sie im Geringsten zu hoch steigt, die Masse auf dem Boden weiss wird. In diesem Falle lässt man sie erkalten, bis der rückständige Unterschwefelphosphor den weiss gewordenen Theil wieder durchdrungen hat. Die schwache Hitze wird dann fortgesetzt, bis der Wasserstoffgas-Strom jede Spur von sichtbaren Tropfen von dem Unterschwefelphosphor aus der ersten Kugel weggeführt hat. Nach dem Erkalten

Digitized by Google

schneidet man das Rohr zwischen beiden Kugeln ab, und nimmt die Masse heraus, welche in mennigrothen Klumpen zusammengebacken ist. Sie giebt ein schön rothes Pulver, ist beim Erhitzen leicht entzündlich, und auf einer Glasscheibe verbrannt und zuletzt bis zum Glühen erhitzt, bleibt eine geschmolzene, durchsichtige Masse zurück, die zweifach phosphorsaures Zinkoxyd ist. Bei der trocknen Destillation wird sie vor dem Glühen weiss, und liefert einen blassgelben flüssigen Schwefelphosphor. Durch Salzsäure wird sie zersetzt und lässt unter reichlicher Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas einen rothen Rückstand übrig, der die Gestalt der Klumpen behält, und welcher durch wiederholtes Auskochen mit Salzsäure vollkommen von Schwefelzink befreit werden kann. Sie enthält 45 p. c. Schwefelzink.

Dieser rothe Körper lässt sich in freier Luft oder über Schwefelsäure in einer Glocke vollkommen austrocknen. Er besitzt die Farbe von schöner Mennige und behält diese auch beim Zerreiben zu Pulver. Er entzündet sich ungefähr bei + 50° und brennt dann mit Phosphorflamme. Bei der trocknen Destillation wird er anfänglich fast schwarz gefärbt und dann verflüchtigt er sich ohne zu schmelzen und ohne Rückstand. Der erkaltende Dampf condensirt sich zu einem blassgelben Liquidum. Mit kaltem und concentrirtem Kalihydrat entwickelt er ein nicht selbst entzündliches Phosphorwasserstoffgas und das Kali löst eine geringe Menge von Phosphorsulfid auf.

Zwei Analysen gaben 76,22 — 76,6 Schwefel; die Formel $P_4S + P_2S$ fordert 74,52; eine Verbindung dieser Körper mit 2 Atomen Schwefelzink würde 43,36 p. c. Schwefelzink enthalten, der Versuch gab 45.

Die Verbindung $P_4S + P_2S$ ist, gleichwie die einfachen Schwefelverbindungen, aus denen sie besteht, in erhitztem flüssigen unterphosphorigen Sulfid in kleiner Menge löslich, wodurch das letztere roth wird. Dasselbe kann davon im Wasserstoffgase abdestillirt werden, worauf die rothe Verbindung in Gestalt eines kleinen, festen, zusammenhängenden, rothen Kuchens zurückbleibt. In kaltem Unterschwefelphosphor ist sie nicht löslich. Zuweilen findet es Statt, dass sie während der Bildung durch die Dämpfe desselben mitgerissen wird, und sich dann in Gestalt eines rothen Pulvers in dem condensirten Liquidum zu Boden setzt. Einige Male glückte es, sie mit Schwefel zusammenzuschmelzen, welcher dann dunkelroth wurde und nach dem Erstarren roth blieb. Gewöhnlich geht die Farbe bei dem Zusammenschmelzen verloren. Da die Verbindung $P_4S + P_2S$ bei der trocknen Destillation in einen flüssigen Schwefelphosphor verwandelt wird, der dieselbe Zusammensetzung hat, so kann es wohl als entschieden angesehen werden, dass eine solche chemische Verbindung auch in der flüssigen Modification existirt.

Sulfosulphosphite*. Der rothe Unterschwefelphosphor besitzt, wie oben erwähnt wurde, die Eigenschaft, sich mit Schwefel-

* Unterphosphorschweflige Schwefelsalze.

Digitized by Google

basen auf trockenem Wege zu vereinigen. Die Mangan- und Zinkverbindung haben wir schon kennen gelernt.

Kupfersulfosubphosphit. Aus Kupfervitriol gefälltes, gewaschenes und getrocknetes Schwefelkupfer wurde auf dieselbe Weise behandelt, wie das Schwefelzink. Die Vereinigung geschah mit Heftigkeit und Abdestillation von viel Unterschwefelphosphor. Der Rest wurde in sehr gelinder Hitze davon abdestillirt. Die dann herausgenommene Verbindung war schwarzbraun und gab beim Zerreiben ein etwas helleres Pulver, liess aber dabei hier und da einige härtere und zähere Körner von Schwefelkupfer erkennen. Bei einem neuen Versuche fand dasselbe Statt und es zeigte sich sehr schwierig, wegen der raschen Vereinigung das Ganze vollkommen gesättigt zu erhalten. Wird die Verbindung auf einem Platinbleche erhitzt, so entzündet sie sich und verbrennt mit Phosphorflamme und Zurücklassung eines hell leberbraunen Pulvers. Bei der trocknen Destillation liefert sie Unterschwefelphosphor in flüssiger Form, während dasselbe braune Pulver zurückbleibt, welches schwaches Glühen verträgt, ohne sich zu verändern. Das Kupfersulfosubphosphit wurde mit Salzsäure gekocht, um zu erkennen, ob es eine Portion von phosphorsaurem Kupfersalze enthalte. Es gab eine dunkle gelbliche Lösung, die abgegossen und mit Wasser vermischt, einen flockigen dunkelbraunen Niederschlag bildete, der mehrere Tage lang in der Flüssigkeit gelassen, dieselbe nicht grünlich färbte, und welcher, auf einem Filtrum gesammelt, ausgewaschen und getrocknet, mit Phosphorflamme verbrannte, unter Zurücklassung eines hell leberbraunen Pulvers. Er zeigte also, dass diese Verbindung bis zu einem geringen Grade in concentrirter Salzsäure löslich ist. Von einer etwas verdünnten Säure wird sie nicht angegriffen, und die mit Wasser ausgefällte Lösung enthält kein Kupfer mehr.

Die Analyse gab:

Kupfer	**37,57**	**1**	**33,23**
Schwefel	**30,16**	**2**	**33,80**
Phosphor	**30,60**	**2**	**32,97**
	98,33		**100,00**

Man muss dabei die oben nachgewiesene mechanische Beimengung überschüssigen Schwefelkupfers nicht vergessen.

Künstlich bereitetes Schwefelkupfer im Minimum des Schwefelgehalts lässt sich nicht direct mit P_2S verbinden. Dagegen wird Cu_2S, P_2S erhalten, wenn man die vorhergehende Verbindung der trockenen Destillation unterwirft. Zuerst geht dann flüssiges Unterschwefelphosphor über und nachher, wenn die Masse anfängt zu glühen, ein etwas schwefelreicherer Schwefelphosphor, während in der Retortenkugel die Verbindung in Gestalt einer leberbraunen Masse zurückbleibt, die sich nicht durch gelindes Glühen verändert. Sie ist pulverförmig und bekommt beim Reiben eine hellere Farbe. Beim Glühen in offener Luft bildet sie keine Phosphorflamme mehr, son-

Digitized by Google

dern sie wird nur geröstet mit schwacher Phosphorescenz zu einer schwarzen oxydirten Masse, unter Entwicklung von schwefliger Säure. Sie ist dieselbe Verbindung, welche erhalten wird, wenn Unterschwefelphosphor auf nassem Wege auf eine Lösung von Kupferchlorür in kaustischem Ammoniak beim Ausschluss der Luft einwirkt.

Silber-Sulfosubphosphit. Bereits dargestelltes Schwefelsilber lässt sich, gleichwie das Cu_2S, nur höchst unbedeutend mit Unterschwefelphosphor vereinigen. Dasselbe destillirt davon ab und lässt eine schwarze, wenig phosphorhaltige Masse zurück. Besser erreicht man den Zweck, wenn man lockeres, durch Zink aus Chlorsilber reducirtes, blos kalt ausgewaschenes und ohne Wärme getrocknetes metallisches Silber anwendet. Auf das so bereitete Silber wurde in einem von den beschriebenen Kugelapparaten Unterschwefelphosphor gegossen, so dass es damit durchdrungen und bedeckt war. Nachdem dann die Luft daraus durch Wasserstoffgas ausgetrieben worden war, wurde die Kugel ganz gelinde erhitzt, wodurch die Vereinigung mit einer gewissen Heftigkeit erfolgte, bei welcher ein an Phosphor reicherer Schwefelphosphor abdestillirte. Der Rest des Unterschwefelphosphor wurde dann durch gelinde Hitze in einem Strome von Wasserstoffgas davon abdestillirt.

Die erhaltene Silberverbindung sah schwarz aus, aber sie wurde durch Zerreiben zu Pulver, wobei sich keine Silberflitter zu erkennen gaben, dunkelbraun ins Violette. Bei der trockenen Destillation im anfangenden Glühen kam sie in teigigen Fluss, blähete sich dann stark auf und stieg einen Theil in dem Retortenhalse hinauf. Es condensirte sich Unterschwefelphosphor und zurück blieb Schwefelsilber.

Die Analyse ergab:

Silber	63,76	1	62,97
Schwefel	18,25	2	18,75
Phosphor	18,00	2	18,28

Quecksilber-Sulfosubphosphit. Wird fein geriebener Zinnober mit Unterschwefelphosphor erhitzt, unter Beachtung derselben Vorsichtsregeln, so vereinigen sie sich. Aber die Temperaturerhöhung, welche dabei Statt findet, ist nicht sehr bedeutend. Nach der völligen Abdestillation in einem Strome von Wasserstoffgas bleibt eine zusammengesinterte schmutzig rothe Masse zurück, die beim Zerreiben zu Pulver braungelb wird. Bei gelinder trockener Destillation liefert sie Quecksilber, und es bleibt ein fast weisser Rückstand zurück. In der Luft wird sie dunkel und allmälig fast schwarz; das Pulver davon wird schwarzgrün.

Eisen-Sulfosubphosphit. Behandelt man fein geriebenes künstliches Schwefeleisen, $FeS_2 + 6FeS$, auf die angeführte Weise mit Unterschwefelphosphor, so vereinigen sie sich mit Heftigkeit, und das vorher dunkelgelbe, etwas glänzende Pulver wird kohlschwarz und bleibt pulverförmig. Es ist $= FeS, P_2S$, verunreinigt durch ein wenig $2FeS, P_2S_3$, hervorgebracht aus dem in der Schwefelverbindung enthaltenen FeS_2.

Digitized by Google

Berzelius bemerkt hier, dass die Existenz des Unterschwefelphosphors und seiner Salze die Existenz der unterphosphorigen S. als P_2O bestätige, und erklärt sich gegen die Ansicht von Wurtz. Der Wassergehalt der unterphosphorigsauren Salze erkläre sich ganz eben so, wie der Wassergehalt der phosphorsauren Salze.

(Fortsetzung folgt.)

Zeise, über die Producte der trocknen Destillation des Tabaks und die Bestandtheile des Tabaksrauchs.

Die Benutzung von Brunner's Aspirator bei mehreren Arbeiten brachte den Verf. auf die Idee, denselben als einen Tabaksraucher anzuwenden, so dass der Rauch für eine nähere Untersuchung gesammelt werden konnte. Er führte diess aus, indem er ganz einfach Glasröhren, die mit einem Pfeifenkopfe, worin angezündeter Tabak sich befand, in Verbindung gesetzt waren, in den Aspirator hineinleitete, jedoch auf die Art, dass für einige Versuche der Rauch durch eine Kaliauflösung, für andere durch verdünnte Schwefelsäure, und wieder für andere durch ein langes, ziemlich geräumiges, mit Glassplittern gefülltes und beständig gut abgekühltes Glasrohr geleitet wurde.

Obgleich man auf diese Art die Producte in hinlänglicher Menge erhält, welche beim gewöhnlichen Tabakrauchen sich erzeugen, so sieht man doch leicht ein, dass man die Producte, welche bei einer trocknen Destillation entstehen, in noch grösserer Menge sich verschaffen kann.

Um diese leicht in bedeutender Menge zu erhalten, wurden jedes Mal mehrere Pfund Tabak in den bekannten eisernen Quecksilberflaschen der Destillation unterworfen, bei welcher die Verdichtung der flüchtigen Producte mit Hülfe eines guten Kühlapparates bewerkstelligt wurde; doch verband man mit der tubulirten Vorlage noch ein Glasrohr, welches Glasscherben enthielt und worin, trotz der sehr sorgfältigen Abkühlung, eine nicht unbedeutende Menge theerartiger Masse sich ansammelte.

Bei der trocknen Destillation erhält man, wenn man die Hitze allmälig bis zum Glühen des Residuums steigen lässt, ausser einer grossen Menge der gewöhnlichen eigentlichen Gasarten, ein Destillat, welches aus einer röthlich-braunen wässerigen Flüssigkeit und aus einer schwarzbraunen theerartigen oder vielleicht besser fettartigen Masse besteht. Unterwirft man die letztere, nachdem man sie durch Filtriren von der wässerigen Flüssigkeit getrennt hat, einer Destillation, indem man ein wenig Wasser hinzusetzt, so zeigt sich in der Vorlage in nicht unbedeutender Menge ein hellgelbes, auf dem zugleich mit übergehenden Wasser schwimmendes, stark und eigenthümlich riechendes Oel. Das mit überdestillirte Wasser ist reich an Am-

Digitized by Google

moniak, welches mit Kohlensäure und einer andern Säure verbunden ist.

Unterwirft man darauf das Residuum dieser Destillation aufs Neue einer Destillation mit Zusatz von verdünnter Schwefelsäure, so erhält man etwas von einem andern dunkelbraunen Oele, welches gleichfalls leichter ist als Wasser, aber einen ganz andern und weit unangenehmeren Geruch besitzt, und das jetzt mit übergehende Wasser ist sauer.

Das Residuum ist jetzt eine schwarze, spröde, harzähnliche Masse, welche, im feingeriebenen Zustande mit heissem Wasser behandelt, so lange dasselbe noch sauer wird und eine bräunliche Farbe annimmt, und darauf wieder getrocknet, bei Behandlung mit Alkohol eine stark gefärbte dunkelbraune Auflösung giebt, aber zugleich eine grosse Menge von einem schwarzbraunen, in Alkohol unauflöslichen Körper hinterlässt. — Das vom Alkohol Aufgelöste scheidet sich bei der Verflüchtigung des Alkohols als eine braune Masse aus, welche beständig pechähnlich bleibt und wahrscheinlich eine Verbindung ist von einem harzähnlichen mit einem sehr schwerflüchtigen ölartigen Körper.

Aus dem nach der Behandlung mit Alkohol getrockneten Rückstande zieht Aceton viel aus und liefert gleichfalls eine dunkelbraune Auflösung, welche jedoch beim Eindampfen eine in Aceton schwerlösliche Substanz ausscheidet, die anfangs braun ist, aber nach wiederholter Auflösung in kleinen Mengen heissen Acetons während des Abkühlens mit grauer Farbe und fettartiger Beschaffenheit sich ausscheidet. Denselben Stoff erhält man noch leichter, wenn man jenen Rückstand mit Aceton kocht und die heiss filtrirte Auflösung abkühlen lässt, Er verhält sich im gut gereinigten Zustande, wie man ihn am leichtesten erhält, wenn man ihn zuletzt in heissem Aether auflöst und die Auflösung wieder kalt werden lässt, ganz wie Paraffin. — Die braune Substanz, welche den grössten Theil ausmacht, ist wahrscheinlich eine Mischung von mehr oder weniger verschiedenen, aber doch nahe verwandten harzähnlichen Körpern.

Ein merkwürdiges Verhalten zeigt dieses harzähnliche, mit Aceton behandelte und darauf durch Wärme getrocknete (stickstoffhaltige) Residuum gegen concentrirte Salpetersäure wegen der ausserordentlichen Gewalt, mit welcher die letztere auf dasselbe einwirkt. Merkwürdig ist es übrigens, dass weder braunes Bleioxyd, noch auch die Chromsäure einigermaassen stark darauf einwirken. Nach der Verbrennung mit Salpetersäure bleibt eine graubraune zähe Masse zurück.

Der wässerige Theil des ursprünglichen Destillates vom Tabak, welcher nach dem Filtriren ziemlich klar ist und eine röthlich braune Farbe besitzt, giebt bei seiner Destillation nur eine geringe Menge eines Oels, welches dieselben Eigenschaften hat wie das zuerst erwähnte. Setzt man die Destillation fort, nachdem man etwas verdünnte Schwefelsäure hinzugefügt hat, so erhält man nur allein ein wässeriges, stark saures Destillat. Diese Flüssigkeit ist im Wesentlichen eine Auflösung von Buttersäure.

Digitized by Google

Der Geruch, welcher dieser Säure so eigenthümlich ist, verräth dieselbe hier nicht sogleich, weil er zu sehr in der verdünnten Auflösung von dem Geruche einer Spur des mit eingemengten Oels verdrängt wird. Als man aber jenes Destillat mit kaustischem Kali sättigte und die Auflösung eindampfte, löste sich bei Behandlung der eingetrockneten Masse mit Alkohol der grösste Theil derselben wieder auf, und jetzt erhielt man ein Salz, welches, mit Phosphorsäure behandelt, deutlich den Geruch nach Buttersäure zeigte. Bei der Erhitzung, nach Zusatz dieser Säure, schied sich die Buttersäure in ihrer ölartigen Beschaffenheit aus und bei der Destillation des Salzes mit Phosphorsäure ging die Buttersäure theils ölartig, theils als eine wässerige gesättigte Auflösung über. Man neutralisirte jetzt das letztere Destillat, so wie auch eine andere Portion, welche aus dem ursprünglichen, durch Destillation des rohen wässerigen Productes erhaltenen Destillate ausgeschieden war, mit Baryterde. Durch hinreichendes Eindampfen erhielt man aus beiden Portionen ein krystallisirtes Salz, welches auf alle Art sich wie buttersaure Baryterde verhielt.

Die wässerige alkalische Flüssigkeit, welche mit dem in bedeutender Menge bei der Destillation der fettartigen Substanz sich bildenden Oele übergeht und ebenfalls mit der weit geringern Menge Oel bei der Destillation des rohen wässerigen Productes, enthält, ausser kohlensaurem, auch buttersaures Ammoniak; auch enthält, wie man leicht voraussehen wird, die wässrige Flüssigkeit, welche man bei der fortgesetzten Destillation des Residuums von der fettartigen Masse mit Schwefelsäure gewinnt, ebenfalls Buttersäure.

(Beschluss folgt.)

Kleinere Mittheilungen.

Kupfervergiftung. Flandin & Danger weisen das Kupfer in animalischen Substanzen dadurch nach, dass sie dieselben mit $^1/_3$ ihres Gewichts conc. Schwefels. verkohlen, die Kohle zum dunkeln Rothglühen erhitzen, dann pulverisiren, mit Schwefels. befeuchten, zum Sieden erhitzen und mit Wasser ausziehen. Die Lösung wird dann mit den Reagentien auf Kupfer geprüft. Diese Methode ist auf die meisten Metalle anwendbar, nur muss die Kohle allemal mit einer Säure behandelt werden, welche für das Metall passt; so wird sie z. B. bei Gold mit Königswasser ausgezogen. — Das sogenannte normale Kupfer des menschlichen Körpers haben die Verf. durchaus nicht auffinden können; selbst bei Hunden, die längere Zeit Kupfersalze genommen hatten, suchte man das Kupfer vergebens in Muskeln und Knochen. (*l'Institut No.* 500.)

Rademacher's Pflaster gegen hartnäckige Geschwüre. Man kocht 1000 Theile Olivenöl mit 500 Theilen Mennige unter continuirlichem Umschütteln zur dünnen Pflasterconsistenz, rührt dann 8 Theile calcinirten Alaun ein, nimmt hierauf die Masse vom Feuer, lässt sie ein wenig

Digitized by Google

kühler werden, setzt jetzt 24 Th. pulverisirte Scarabäen, und endlich noch 15 Theile vorher in etwas Oel aufgelösten Kampher hinzu. Die Masse wird dann in kleinen, mit Blase verbundenen Salbentöpfen aufbewahrt. (*Sachs, allgem. mediz. Centralzeitung.*)

Anzeiger.

Die Gebühren für die Zeile oder deren Raum sind 2 Ngr. — Alle angezeigten Bücher sind durch **Leopold Voss** in **Leipzig** zu beziehen.

Verzeichniss
der neuesten chemischen und pharmaceutischen
Geräthschaften
mit Abbildungen,

welche in der Arznei-Waaren-Handlung

von

Wenzel Batka in Prag

zu haben sind.

gr. 8. geh. 6 gGr. (7½ Ngl.)

Es ist der Nummer 32 des pharmaceutischen Centralblattes ein (unvollkommener) Probedruck beigelegt worden, und ergeht an das betreffende Publicum höfliche Einladung, dem Unterzeichneten den Bedarf durch die zunächst gelegene Buchhandlung wissen zu lassen.

Joh. Ambr. Barth in Leipzig.

Offene Stellen für Apothekergehülfen.

Ein Provisor für eine Filialapotheke und drei Gehülfen werden auf Michaelis c. zu engagiren gesucht. Auf portofreie Anfragen ertheilt Näheres das Comptoir von

Clemens Warnecke in Braunschweig.

Bei **August Schmid** in **Jena** ist erschienen und durch alle Buchhandlungen zu beziehen:

Dietrich, Deutschlands kryptogamische Gewächse oder Deutschlands Flora. 6r Bd. 2s Heft. **Laubmoose.** gr. 8. Mit 26 illum. Kupfertafeln, worin 48 Laubmoose abgebildet, welche sämmtlich nach der Natur gezeichnet und die Zergliederungen stark vergrössert sind.

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Hirschfeld.**

Digitized by Google

Pharmaceutisches Central Blatt.

13. Septbr. 1843. № 41.

Redaction: Dr. A. Weinlig.

INHALT. Zeise, über die Producte der trocknen Destillation des Tabaks, und die Bestandtheile des Tabaksrauchs. (Beschluss.) — Berzelius, über die Verbindungen des Schwefels mit dem Phosphor. (Fortsetzung.) — Dr. Heider, über Zahnpulver. — Ueber Darstellung des unterschwefligs. Kalis mittels chroms. Kali, von Doeffing.

KL. MITTH. Salpetersaurer Aether nach Millon. — Donné's Galaktoskop. — Lange gekochter Leim. — Analyse zweier Sorten holländischen Bleiweisses.

Zeise, über die Producte der trocknen Destillation des Tabaks, und die Bestandtheile des Tabaksrauchs. (Beschluss.)

Der Verf. fand bei dieser Gelegenheit, dass nicht zu verdünnte Auflösungen buttersaurer Salze mit Kupferchlorid einen grünen, mit bas. essigsaurem Blei, salpeters. Quecksilber und salpeters. Silber einen starken weissen Niederschlag geben. Der Silberniederschlag mit den aus dem Tabak bereiteten Salzen schwärzt sich beim Kochen in der Flüssigkeit.

Das bei der Destillation der fetthähnlichen Masse mit Wasser erhaltene Oel wurde gereinigt, zuerst dadurch, dass man dasselbe mit Wasser mehrere Male zusammen schüttelte und es sodann zur völligen Abscheidung des Wassers über Chlorcalcium stehen liess, und ferner auch nach dem Filtriren durch zweimalige Rectificatien desselben. Bei der Rectification blieb stets ein wenig von einer braunen theerartigen Substanz zurück, doch bei der zweiten Rectification nur eine sehr geringe Menge. Zur Untersuchung nahm man die bei der Rectification zuerst übergegangene Hälfte.

Gleich nach der Destillation besass dasselbe eine sehr hell gelbliche Farbe, und es scheint eigentlich farblos überzudestilliren; aber beim Stehen, selbst in gut zugepfropften Flaschen, nimmt es, jedoch wahrscheinlich durch Hinzukommen von etwas Luft, eine bräunliche und nach einigen Wochen sogar eine braune Farbe an. Es bleibt dabei vollkommen durchsichtig. Sein specif. Gewicht ist = 0,870,

Digitized by Google

sein Kochpunkt ungefähr bei 195°. Es entzündet sich ziemlich leicht und verbrennt mit stark leuchtender, aber dabei auch stark russiger Flamme. Wasser löst so gut wie nichts von dem Oele auf; von Alkohol und Aether wird es in jedem Verhältnisse aufgenommen. Gegen die Reagenzfarben verhält es sich vollkommen indifferent. Jod löst es ruhig mit brauner Farbe auf. Trocknes Salzsäuregas absorbirt es, aber nicht in grosser Menge; es wird dabei etwas dickflüssig und nimmt eine lebhafte bräunlich-rothe Farbe an; durch Zusatz von Ammoniak wird die ursprüngliche hellgelbe Farbe wieder hergestellt.

Eine Elementaranalyse dieses Oels hat gezeigt, dass dasselbe auf die angeführte Weise in ziemlich reinem Zustande sich darstellen lässt.

Da dieses Oel auf der einen Seite nicht zu den sehr flüchtigen Substanzen gehört und daher recht gut auf die gewöhnliche Art ohne merklichen Verlust abgewogen werden kann, und auf der andern Seite in erhöhter Temperatur nicht vollkommen unverändert sich verflüchtigt und deshalb bei der Analyse nicht gut auf die gewöhnliche Weise in einer kleinen Glaskugel behandelt werden kann, weil diese inwendig mit einer unverbrannten harzigen Haut überzogen bleiben würde, — so wählte man bei der Analyse folgendes Verfahren: Man bestimmte das Gewicht einer kleinen Menge des Oels in einer Flasche, worin ein sehr spitz ausgezogener Trichter sich befand, tröpfelte darauf das Oel aus der Flasche in die mit einer Mischung von geglühtem Kupferoxyd und chromsaurem Bleioxyd ungefähr zur Hälfte gefüllte Verbrennungsröhre und wog endlich wiederum die Flasche mit dem Trichter. Die Verbrennung wurde wie gewöhnlich ausgeführt, das Oel besteht aus:

C	71,255	11 =	825,00	71,00
H	12,012	22 =	137,25	11,79
O		2 =	200,00	17,21
			1162,25	100,00

Das Oel ist jedoch nicht frei von einem stickstoffhaltigen Körper, eine Analyse gab 3 p. c. Stickstoff.

Natrium, zu dem Tabak-Brandöl gesetzt, scheint bei gewöhnlicher Temperatur nicht darauf einzuwirken; Kalium dagegen wirkt sogleich, aber bei gewöhnlicher Temperatur nur langsam. Wird es dagegen erwärmt, so wirken beide Metalle ziemlich lebhaft ein. Das Oel wird dadurch zu einer braunrothen dickflüssigen Masse verändert, welche bei der Destillation ein eben nicht leicht flüchtiges hellgelbes Oel giebt, welches einen aromatischen, starken, eben nicht unangenehmen Geruch besitzt; es bleibt als Rückstand eine pechartige Masse.

Am merkwürdigsten ist sein Verhalten zum Kalihydrat. Hält man es nämlich mit Kalihydrat nach Zusatz von weniger Wasser, als zu dessen völliger Auflösung hinreichend ist, 5 bis 6 Stunden im Kochen in einem langhalsigen Kolben, mit welchem eine mit einer Kugel ver-

Digitized by Google

sehene Destillationsröhre verbunden, deren Kugel mit Eis umgeben ist, so erhält man zuletzt ein gelbes Oel, welches eben so wie das zum Versuche angewandte Oel leichter ist als Wasser, aber einen ganz andern, weit weniger unangenehmen Geruch besitzt. Dieses ist noch weniger flüchtig als das ursprüngliche Brandöl, denn sein Kochpunkt liegt bei 220°. Kalium erhält sich darin, selbst geschmolzen, vollkommen glänzend. Verdünnt man darauf den alkalischen Rückstand, entfernt durch Filtriren den ausgeschiedenen kohligen Stoff, neutralisirt die Flüssigkeit mit Schwefelsäure, dampft ab und behandelt die eingetrocknete Masse mit Alkohol, treibt darauf den Alkohol wieder fort, so erhält man ein Salz, welches in jeder Hinsicht sich wie buttersaures Kali verhält. Zum Ueberflusse wurde eine Portion Buttersäure mit Phosphorsäure abgeschieden und überdestillirt.

Hieraus kann man nun wohl nicht schliessen, dass jenes Brandöl eine Verbindung ist von Buttersäure mit einem andern Körper.

Bei einer ähnlichen Behandlung des Oels mit Baryterdehydrat erhält man eine weit geringere Menge von Buttersäure, und mit einer alkoholischen Kalilösung erhält man durchaus keine Spur dieser Säure, ein Umstand, der folglich dafür spricht, dass Wasser bei der Bildung desselben mittels Kalihydrat mit einwirkt.

Bei jener Behandlung mit Kali zeigt sich ein, freilich nicht besonders starker Geruch nach Ammoniak. Eine Untersuchung über die Zusammensetzung des durch Behandlung mit Kali erhaltenen Oels gab für 100 Theile desselben 79,896 C, 10,015 H und 10,089 O; aber obgleich dasselbe durch langes Kochen mit 3 Portionen Kali dargestellt worden war, so kann man dennoch daran zweifeln, ob die Substanz hinlänglich rein war.

Das dunkelbraune, unangenehm riechende Oel, welches bei der Destillation des pechartigen Rückstandes mit verdünnter Schwefelsäure übergeht, reagirt sauer, selbst wenn es mit Wasser abgewaschen worden ist. Bei der Destillation mit Kalilauge bildete sich ein gelblichweisses, etwas dickflüssiges, ganz anders riechendes Oel; das Residuum enthielt keine Buttersäure. Was nun die Producte betrifft, welche man beim Tabakrauchen erhält, so wurde darüber Folgendes gefunden:

In der verdünnten Schwefelsäure scheidet sich beim Durchströmen des Tabaksrauches ein gelbgrauer, schlammiger Körper aus, welcher, auf einem Filter gesammelt und ausgewaschen, an der Luft sehr schnell eine braunrothe Farbe annimmt. Nach dem Trocknen ist er pulverförmig, unlöslich nicht allein in Wasser, Alkohol und Aether, sondern selbst in Kalilauge und verdünnten Säuren. Er hat keinen Geruch; bis zu einem gewissen Punkte erhitzt, verkohlt er sich.

Derselbe Körper kommt in dem an buttersaurem Ammoniak reichen Wasser vor, welches man bei der trocknen Destillation des Tabaks erhält, und scheidet sich hier beim Zusatze von verdünnter Schwefelsäure aus; vielleicht bildet er, ehe er die wahrscheinlich oxydirende Einwirkung der Luft erlitten hat, eine in Wasser auflös-

Digitized by Google

liche Verbindung mit Ammoniak. Aber immer wurden nur sehr geringe Quantitäten dieser Substanz erhalten.

Die Kalilauge, durch die man den Tabaksrauch in hinreichender Menge hat gehen lassen, enthält ausser Brandöl, Brandharz, Ammoniak, Kohlensäure und ein wenig Essigsäure, auch noch, und zwar in bedeutender Menge, Buttersäure.

Z. hat sich hiervon auf folgende Art überzeugt. Er neutralisirte die Flüssigkeit genau mit Schwefelsäure und verdampfte ungefähr ein Drittel der Flüssigkeit, wobei sich eine Portion einer theerartigen Masse abschied. Er entfernte diese durch Abfiltriren und trocknete das Filtrat jetzt vorsichtig vollständig ein. Er behandelte darauf die eingetrocknete Masse mit Alkohol, worin ein grosser Theil derselben sich auflöste; man vertrieb nun den Alkohol und untersuchte jetzt die übrig bleibende Salzmasse. Dieselbe gab mit Schwefelsäure, besonders bei einiger Erwärmung, einen starken Geruch nach Buttersäure, jedoch ein wenig vermischt mit dem Geruche nach Essigsäure; eine verdünnte wässrige Auflösung jener Salzmasse verhielt sich gegen basisch-essigsaures Bleioxyd, salpetersaures Silberoxyd, salpetersaures Quecksilberoxydul und Kupferchlorid ganz auf die Art, wie oben angeführt worden ist.

Das Brandöl erhält man bei dem eigentlichen Rauchen am bequemsten dadurch, dass man den Rauch durch die erwähnte, mit Glasscherben angefüllte und während der Operation gut abgekühlte Röhre strömen lässt. Es bildet sich dann zuletzt ein dicker Ueberzug einer theerartigen braunen Masse mit dem bekannten Geruche des sogenannten Tabakssaftes. Schüttet man darauf die Scherben in eine Flasche mit weiter Oeffnung, spült die Röhre mit Aether aus und giesst diesen, indem man noch mehr Aether hinzufügt, in die Flasche, so erhält man nach einiger Zeit, besonders durch wiederholtes Umschütteln, bald eine stark gefärbte dunkelbraune Auflösung. Beim Filtriren derselben bleibt, wenn nicht zu viel Aether zugesetzt worden ist, ein braungrauer Körper auf dem Filter zurück, welcher sich zum Theil in einer kleinen Menge heissen Aethers auflöst, und sich beim Abkühlen mit einer bräunlich-weissen Farbe wieder ausscheidet. Dieser Körper verhält sich ganz wie Paraffin. — Das, was ungelöst bleibt, ist wahrscheinlich eine Mengung von buttersaurem, essigsaurem und kohlensaurem Ammoniak.

Bei dem Austreiben des Aethers aus der braunen klaren Auflösung bleibt zuletzt eine braune theerartige Masse zurück. Diese giebt bei der Destillation mit Wasser Brandöl und jenes pechartige Residuum.

Die Bestandtheile des Tabaksrauches, so wie der bei der trocknen Destillation des Tabaks erhaltenen Producte, sind folglich: ein eigenthümliches Brandöl, Buttersäure, Kohlensäure, Ammoniak, Paraffin, Brandharz und ausserdem Wasser, so wie wahrscheinlich etwas Essigsäure, mehr oder weniger Kohlenoxyd- und Kohlenwasserstoffgas. Es verdient bemerkt zu werden, dass Kreosot sich hierbei durchaus nicht bildet; aus diesem Grunde vielleicht ist der Tabaks-

Digitized by Google

rauch weit weniger scharf, namentlich die Augen weit weniger angreifend als der Holzrauch.

Zum Rauchen wurde besonders Portorico-Tabak angewandt, für die trockne Destillation dagegen der wohlfeile Bischof № 2. Wie bekannt, ist der Geschmack verschiedener Sorten Tabak, zumal beim Rauchen desselben, sehr verschieden und mannigfaltig. Es könnte deswegen wohl eine Art von Interesse haben, die Producte der trocknen Destillation oder des Rauchens verschiedener Sorten Tabak zu untersuchen. Jedoch kann man kaum sonderlich lehrreiche Resultate von einer solchen vergleichenden Untersuchung erwarten.

Von weit grösserer Bedeutung ist es offenbar, eine gründliche Untersuchung anzustellen über die ursprünglichen Bestandtheile der Tabaksblätter, um demnächst auch zu erfahren, ob einige derselben für sich allein, oder ob vielleicht nur gewisse derselben in Verbindung mit einander durch eine Umwandlung vermittelst der Wärme das Hervortreten der Buttersäure verursachen. *(Journ. f. pr. Chem. XIV. pag.* 383—395.)

Berzelius, über die Verbindungen des Schwefels mit dem Phosphor. (Fortsetzung.)

4) Phosphoriges Sulfid. $P_2 S_3$, Bekanntlich hat Serullas schon vor langer Zeit diese Verbindung auf die Weise dargestellt, dass er Phosphorsuperchlorür durch einen Strom von trockenem Schwefelwasserstoffgas zersetzte, wobei Chlorwasserstoffsäure gasförmig weggeht und das phosphorige Sulfid in Gestalt einer blassgelben, nicht krystallisirten Masse zurückbleibt. Dasselbe kann auch hervorgebracht werden, wenn man den rothen Unterschwefelphosphor genau mit 2 Atomgewichten Schwefel vermischt und damit in einer kleinen Retorte mit lose zugekorktem Halse im Sandbade erhitzt. Im Vereinigungsaugenblicke entsteht eine höhere Temperatur, durch welche ein Theil der Masse mit Heftigkeit sublimirt wird. Wenn dieses Statt gefunden hat, wird der Kork eingedrückt, die Flamme der Lampe erhöht, um stärkere Hitze zu geben. Es sublimirt sich sehr langsam, und es ist nöthig, dass das Sandbad am Boden zum Glühen kommt, und dass diese Hitze sehr lange fortdauert, wenn das Ganze sublimirt werden soll. Es bildet blass citronengelbe Tropfen, die sich sehr lange nach dem völligen Erkalten weich erhalten, wie Sy. Ist nicht Alles sublimirt worden, so hat auch der nicht sublimirte eine weiche Beschaffenheit.

Man kann dasselbe auch dadurch erhalten, dass man ein Sulfosubphosphit genau mit der richtigen Quantität Schwefel vermischt, welche zur Bildung des phosphorigen Sulfids erforderlich ist, und das Gemenge entweder in einer kleinen Retorte oder noch besser in dem vorhin beschriebenen Kugelapparate in einem langsamen Strome von

Digitized by Google

Wasserstoffgas gelinde erhitzt. Da das Sulfosubphosphit nur halb so viel Basis enthält, als der Phosphor nach der Verwandlung in phosphoriges Sulfid sättigen kann, so sublimirt sich die Hälfte von dem neu gebildeten Sulfid, während ein Sulfophosphit zurückbleibt. Vom Mangan-Sulfosubphosphit sublimirt sich der ganze Gehalt an phosphorigem Sulfid, und zuletzt bleibt nur Schwefelmangan zurück, welches bei der Auflösung in Salzsäure nur eine Spur von Schwefel ungelöst zurücklässt.

Das auf diese Weise erhaltene phosphorige Sulfid ist gelblich und durchsichtig, so lange es noch weich ist, wird aber hernach undurchsichtig und gelblich weiss. Es ist geruch- und geschmacklos, und raucht nicht in der Luft. Es schmilzt leicht und entzündet sich dann, brennt mit einer Phosphorflamme und dickem Rauch. In feuchter Luft wird es allmälig feucht und weich, röthet dann Lakmuspapier sehr stark, und auf die Zunge gelegt schmeckt es anfänglich hepatisch und hintennach bitter. Es löst sich sehr leicht und mit gelber Farbe in kaustischem Alkali auf, selbst in Ammoniak, wenn dieses nicht sehr verdünnt ist, so wie auch in einer concentrirten Lösung von kohlensaurem Alkali, ohne äussere Wärme. Bei dieser letzteren Lösung wirkt die Hälfte des Alkalis auf das phosphorige Sulfid ein, während sich die andere Hälfte in Bicarbonat verwandelt. Aus diesen Auflösungen wird das phosphorige Sulfid durch Säuren niedergeschlagen, wobei es aus einer sehr verdünnten Lösung so blassgelb abgeschieden wird, dass es fast weiss aussieht. Es ist so leicht und flockig, dass es erst nach 24 Stunden zu Boden sinkt. Es hat dann eine gelbe Farbe angenommen und wird beim Waschen u. Trocknen citronengelb.

Das Erhitzungsphänomen, welches bei der Vereinigung des Unterschwefelphosphors mit Schwefel Statt findet, scheint eine wesentliche Bedingung zu sein, wenn das phosphorige Sulfid entstehen soll; denn wenn die rothe Modification des Unterschwefelphosphors in Pulverform mit der Quantität von Schwefel wohl vermischt wird, die zur Verwandlung desselben in phosphoriges Sulfid nöthig ist, und man dann das Gemenge mit kaustischem Ammoniak oder mit kaustischem Kali behandelt, so entsteht kein Sulfophosphit. Wird flüssiger Unterschwefelphosphor einige Augenblicke mit kaustischem Ammoniak geschüttelt, so wird er klar und das Ammoniak färbt sich gelb. Wird es dann sogleich wieder abgegossen und mit Salzsäure übersättigt, so fällt phosphoriges Sulfid nieder. Wird es aber in Berührung gelassen, so verliert die Lösung ihre Farbe und der Unterschwefelphosphor wird trüber, als er vorher war. — Uebergiesst man ihn mit einem Gemenge von Alkohol und Ammoniak, so wird er noch trüber und nach 24 Stunden ist er fast milchweiss geworden, während sich ein weisses Salz in feinen Krystallschuppen daraus abgesetzt hat. Dieses Salz ist ein Ammoniaksalz von einer der Säuren des Phosphors. Die Ammoniakflüssigkeit giebt nun keinen Niederschlag mehr, wenn sie mit Salzsäure übersättigt wird. Concentrirtes kaustisches Ammoniak färbt sich nicht mit dem fast weissen Phosphorliquidum.

Digitized by Google

Das mit dem Supersulfuret zusammengeschmolzene unterphosphorige Sulfid erleidet, wenn man es in der Kälte mit kaustischem Kali oder mit kaustischem Ammoniak behandelt, wenig Einwirkung, und es verliert bei + 50° unaufhörlich Schwefel, ohne das phosphoriges Sulfid oder Phosphorsulfid gebildet wird. Diess bestätigt noch weiter, dass Phosphor und Schwefel das phosphorige Sulfid und das Phosphorsulfid nur in einer Temperatur hervorbringen, bei welcher durch die Vereinigung derselben eine Wärmeentwickelung Statt findet.

Sulfophosphite entstehen im Allgemeinen durch Erhitzung der Sulfosubphosphite mit Schwefel, hier und da jedoch auch auf andere Weise.

Kupfer-Sulfophosphit mit dem geringsten Schwefelgehalte. Man fällte eine Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd in kaustischem Ammoniak mit einer Lösung von Natronhepar. Es entstand ein brauner Niederschlag, der das Bisulfuret des Kupfers = $Cu S_2$ ist. Derselbe wurde gewaschen und im luftleeren Raume getrocknet. Dann wurde er auf die im Vorhergehenden beschriebene Weise mit Unterschwefelphosphor behandelt, mit welchem er sich unter sehr starker Wärmeentwickelung vereinigte. Die erhaltene Verbindung war dunkelgelb und wurde nach der oben angegebenen Methode analysirt. Sie gab:

Kupfer	51,537	4	53,098
Schwefel	35,174	5	33,742
Phosphor	13,090	2	13,162
	99,801		100,000

Dieses entspricht der Formel $2 Cu_2S, P_2S_3$. Der Ueberschuss an Schwefel und ein entsprechend geringerer Gehalt an Kupfer rühren von einer geringen Einmengung von Kupfersulfophosphat her.

Diese Verbindung besitzt folgende Eigenschaften: Sie hat eine dunkelgelbe Farbe, ist pulverförmig, lässt sich in offener Luft entzünden, brennt mit schwacher Phosphorflamme und Rauch, und lässt eine Masse zurück, welche glüht und nach schwefliger Säure riecht. Bei der trocknen Destillation, erhitzt bis zum anfangenden Glühen, liefert sie Schwefel und lässt ein dunkelbraunes Pulver zurück, welches dunkler ist als das, das bei der trocknen Destillation von Kupfersulfosubphosphit mit dem grössten Schwefelgehalt zurückbleibt. Dieser Rückstand ist ein Sulfosubphosphit, aber natürlicher Weise ein basisches Salz = $2 Cu_2S, P_2S$.

Silbersulfophosphit. Ehe B. die Gefahr kennen gelernt hatte, welche bei der Vereinigung des Schwefels mit Phosphor in höherer Temperatur Statt findet, stellte er folgenden Versuch an: Er wog fein vertheiltes Silber in den gewöhnlichen Apparat ein, brachte Phosphor hinzu und erhitzte es damit in Wasserstoffgas. Da sich kein Phosphorsilber bildete, so liess er den Apparat erkalten, fügte dann 4 Atomgewichte Schwefel hinzu und erhitzte aufs Neue in dem Strome von Wasserstoffgas. Die Vereinigung geschah mit äusserster Heftigkeit, so dass der grösste Theil des Phosphors in die zweite Kugel

Digitized by Google

getrieben wurde. Darauf wurde der Rest des Phosphors in dem Wasserstoffgasstrom bei einer sehr gelinden Hitze abdestillirt, und als der obere Theil der Kugel frei von sichtbaren Tropfen war, wurde sie in dem Wasserstoffgase erkalten gelassen.

Die erhaltene Masse war zu einem grauen Klumpen zusammengebacken, der nach dem Zerschlagen der Kugel herausgenommen wurde. Er liess sich sehr leicht zu einem Pulver zerreiben, welches hellgelb war. In dem Pulver zeigte sich hier und da ein Silberflitter. Es wurde durch Verbrennung mit chlorsaurem Kali und kohlensaurem Natron analysirt und gab:

Silber	66,300	2	65,911
Schwefel	25,476	5	24,524
Phosphor	8,238	2	9,565
	100,014		100,000

= 2 Ag_2S, P_2S_3, mit derselben Abweichung in dem Schwefelgehalte, wie bei dem vorhergehenden, abhängig von der Bildung einer kleinen Menge von Sulfophosphat.

Diese beiden Versuche weisen, im Zusammenhange mit der Synthesis der Sulfophosphite mit 2 Atomgewichten Schwefel zu 1 Atomgewicht Sulfosubphosphit, wobei die Hälfte des phosphorigen Sulfids sublimirt wird, hinreichend aus, dass diese Salze aus 1 Atom phosphorigem Sulfid mit 2 Atomen Schwefelbasis bestehen, und dass also das phosphorige Sulfid in diesem Falle die phosphorige Säure nachahmt.

Das Silbersulfophosphit ist blassgelb, leicht zu Pulver zu zerreiben, abfärbend, und wird sehr leicht durch Salpetersäure zersetzt, die es ohne besondere Abscheidung von Schwefel auflöst. Bei der trocknen Destillation giebt es im anfangenden Glühen Schwefel, und lässt ein dunkelbraunes Pulver zurück, welches 2 Ag_2S, P_2S. ist.

Eisensulfophosphit. Man behandelte feines Pulver von einem reinen natürlichen Schwefelkies mit flüssigem Unterschwefelphosphor auf die gewöhnliche Weise. Die Vereinigung geschah mit besonderer Heftigkeit, und nach der Abdestillation blieb ein Klumpen zurück, der aussen roth erschien, was aber nur von einem dünnen Ueberzuge von $P_4S + P_2S$ herrührte, und im Innern dunkelgelb, etwas körnig und schwach metallisch glänzend war. Er wurde auf ähnliche Weise, wie die Kupfersalze, analysirt und gab:

Eisen	33,897	2	32,738
Schwefel	47,981	5	48,438
Phosphor	18,122	2	18,824

= 2 FeS, P_2S_3, mit den Abweichungen, die durch die Bereitungsmethode veranlasst werden. Das Eisensulfophosphit löst sich nicht in Salzsäure auf, auch nicht beim Kochen, aber in feuchter Luft wird es langsam zersetzt, und es riecht dann schwach nach Schwefelwasserstoff. Bei der trocknen Destillation liefert es einen schwarzbrau-

Digitized by Google

nen Rückstand von 2 FeS, P_2S, welcher von Salzsäure auch nicht und von Königswasser erst beim Kochen angegriffen wird.

Quecksilbersulfophosphit wird erhalten, wenn man das Sulfosubphosphit im Sandbade in einer kleinen Retorte mit verkorktem Halse erhitzt, wobei die Hitze nicht höher steigen darf, als ungefähr bis zur Siedhitze des Schwefels, was leicht durch ein enges Proberohr controlirt werden kann, in welches man ein wenig Schwefel gelegt hat, und welches neben der Retorte in das Sandbad eingeschoben wird. Dabei sublimirt sich eine schwarze Masse, welche grösstentheils eine Ansammlung von Quersilberkugeln ist, und in der Retorte bleibt eine weisse, sich etwas ins Gelbe ziehende Masse zurück, welche das Quecksilbersulfophosphit ist. In der Hitze zerfällt es in zwei sich sublimirende Salze, nämlich in basisches Quecksilbersulfosubphosphit und in basisches Quecksilbersulfophosphat.

Alkali-Sulfophosphite. Die Behandlung von kohlensauren Alkalien mit Unterschwefelphosphor giebt nach der Temperatur verschiedene Resultate.

Ist die dabei angewandte Temperatur so niedrig, dass die Maase nicht roth, sondern nur gelb wird, und unterhält man diese Temperatur, bis dieselbe bis an der Oberfläche gelb geworden ist, ohne dass sie sich auf dem Boden geröthet hat, und lässt man sie dann erkalten, so ist die Hälfte von dem Carbonat in Bicarbonat verwandelt, und die andere Hälfte hat auf den Unterschwefelphosphor eingewirkt. Für diesen Zweck ist es nützlich, wenn das Salz nicht frisch geglüht worden war. Giesst man dann Wasser auf die Masse, so riecht sie einen Augenblick nach Phosphorwasserstoff. Man erhält eine gelbe Auflösung und es bleibt eine reichliche Menge von einem weissgelben Pulver ungelöst zurück. Wird diese Auflösung dann sogleich filtrirt und mit Salzsäure übersättigt, so entwickeln sich Kohlensäuregas und Schwefelwasserstoffgas, und man erhält einen nicht sehr bedeutenden Niederschlag, welcher phosphoriges Sulfid ist. Aus dem Ungelösten zieht kaustisches Ammoniak noch eine Portion phosphoriges Sulfid, und lässt ein Gemenge von Unterschwefelphosphor in beiden Modificationen zurück, auf welches neues Ammoniak wenig einwirkt. Die Lösung schmeckt vor der Uebersättigung mit Salzsäure scharf alkalisch und wenig hepatisch. Es sieht demnach aus, als scheide die Kohlensäure im Bicarbonate bei dem Hinzukommen von Wasser einen Theil des phosphorigen Sulfids ab.

Lässt man dagegen die Hitze so hoch steigen, dass die Masse durch und durch roth wird, und unterhält man sie so lange, bis aller Unterschwefelphosphor in der flüssigen Modification davon abgedunstet ist, so muss man die Masse befeuchten, ehe man sie in die Luft bringt, weil sie darin sonst Feuer fängt. Die Lösung in Wasser wird dann ölbraun und giebt bei der Uebersättigung mit Salzsäure eine viel reichlichere Menge von phosphorigem Sulfid; aber dasselbe ist dunkler gefärbt und giebt nach dem Trocknen eine braune Masse, die mit einem humusartigen Körper gemengt ist. Die Masse stösst in dem Augenblicke, wo sie angefeuchtet wird, immer den Geruch nach

Digitized by Google

Phosphorwasserstoff aus. Die Masse, welche nach dem Auswaschen des Salzes übrig bleibt, ist schön mennigroth, und nach der Analyse ein Gemenge von $P_4S + P_2S$ mit P_2S, welches bei verschiedenen Operationen ungleich tief roth und ungleich gemengt erhalten wird. Wenn man bei dem Abtreiben des flüssigen Unterschwefelphosphors die Erhitzung zu hoch treibt, so sieht man die vorher schön rothe Farbe weniger rein werden und ins Bräunliche übergehen. Kommt dann nach beendigter Operation Wasser auf die Masse, so wird sie dunkel und giebt eine schwarzbraune Flüssigkeit, die, wenn man sie auf ein Filtrum giesst, das Papier durch und durch schwarz färbt, und das, was durchgeht, ist nach ungleich angewandter Hitze dunkel ölbraun bis beinahe schwarz und in dünner Schicht weinroth. Salzsäure bewirkt darin einen Niederschlag, der auf einem Filtrum gesammelt schwarzbraun und humusartig ist. Die mit Säure gefällte und filtrirte Flüssigkeit ist gelbbraun, und es scheidet sich noch mehr von dem humusähnlichen Körper ab, wenn man Salmiak darin auflöst. Dieser Körper ist heller braun.

Wird der schwarze Niederschlag auf dem Filtrum gewaschen und dann noch feucht mit kaustischem Ammoniak behandelt, so geht eine braungelbe Flüssigkeit durch, und auf dem Filtrum bleibt ein russschwarzer Körper zurück, der mit Ammoniak ausgewaschen werden kann. Wird die Ammoniaklösung im Wasserbade bis zur Trockne verdunstet, so bleibt eine in Wasser nicht lösliche Masse zurück, welche Ammoniak enthält, und welche in ihrem Ansehen und in ihrem übrigen Verhalten dem zweifach huminsauren Ammoniak ähnlich ist. In Ammoniak löst sie sich leicht wieder auf, wobei sie ein wenig von dem folgenden Körper zurücklässt, welcher durch das Eintrocknen darin unlöslich geworden ist.

Der schwarze in Ammoniak unlösliche Körper löst sich in kaustischem Kali mit so tief weinrother Farbe auf, dass die Lösung nur durchscheinend wird, und er wird daraus durch Essigsäure wieder in schwarzen Flocken gefällt, die im Durchsehen röthlich erscheinen. Nach dem Trocknen ist er schwarz und undurchsichtig. Beide röthen Lakmuspapier. Der erstere enthält phosphoriges Sulfid mechanisch eingemengt; aber der letztere enthält auch Schwefel und Phosphor. Er wird äusserst schwierig durch Königswasser zersetzt, so dass er lange Zeit damit gekocht werden kann, ohne dass davon mehr als nur ein geringer Theil aufgelöst wird, und in dieser Lösung ist sowohl Schwefelsäure als auch Phosphorsäure enthalten.

Wird bei dem vorhin angeführten Versuche die Hitze bis zum Glühen gesteigert, so verschwindet die rothe Farbe, es destillirt flüssiger Schwefelphosphor über und zurück bleibt eine schwarze Masse, die sich nicht mehr entzündet, wenn sie in die Luft gebracht wird. Wasser zieht daraus Natronhepar und phosphorsaures Natron, und lässt eine schwarze Masse zurück, aus welcher das Waschwasser eine geringe Portion von dem zuletzt angeführten schwarzen Körper auszieht, der mit Alkali verbunden ist. Der schwarze Körper sieht nach dem Trocknen wie Kohle aus. Vor dem Löthrohre erhitzt brennt er

Digitized by Google

einige Augenblicke mit schwacher Phosphorflamme, und schmilzt zuletzt zu einer klaren Perle, welche beim Erkalten klar bleibt und sich sehr leicht als saures phosphorsaures Natron zu erkennen giebt. Es war also klar, dass die kohlige Masse eine Einmengung von sogenanntem metaphosphorsauren Natron enthielt, welches sich nicht sogleich in kaltem Wasser auflöst. Man kochte daher die schwarze Masse mit Wasser, dem von Zeit zu Zeit Ammoniak zugesetzt wurde, wodurch es sich allmälig auflöste, unter Zurücklassung eines leichten schwarzen Pulvers, welches auf einem Filtrum ausgewaschen und dann getrocknet wurde. Darauf wurde es in einem Strome von Sauerstoffgas gebrannt und dieses in Kalkwasser geleitet. Die Verbrennung war nicht sehr lebhaft und liess ein geringes schwarzes Skelett von Kohle zurück, die in einem geringen Rückhalt von saurem phosphorsaurem Natron und ein wenig Phosphorsäure eingeschlossen war, die sich leichter als das Salz in Wasser auflöste. Kalkwasser fällte reichlich kohlensauren Kalk, aber wurde während der Operation gelbbraun, im Ansehen so, als hätte sich die schwarze Masse mit dem Gase verflüchtigt und in dem Kalkwasser aufgelöst. Nach einigen Stunden war das Kalkwasser wieder farblos geworden, und hatte körnigen kohlensauren Kalk abgesetzt. Nach dem Abgiessen des Klaren löste sich derselbe mit Brausen in Salzsäure; die Lösung wurde zur Austreibung der Kohlensäure gekocht, dann mit kaustischem Ammoniak gesättigt, wodurch sich ein wenig phosphorsaurer Kalk in Gestalt der gewöhnlichen Knochenerde ausschied.

Die Erklärung hiervon scheint die zu sein, dass der Schwefelphosphor in einer gewissen nicht sehr hohen Temperatur auf das dann noch unzersetzte kohlensaure Natron auf die Weise einwirkt, dass die Kohlensäure reducirt wird, und, ausser Schwefelnatrium im Maximum, zweifach phosphorsaures Natron entsteht, welches, wenn kein Wasser vorhanden ist, in sogenanntes metaphosphorsaures Natron übergeht. Der Kohlenstoff vereinigt sich dagegen mit einer Portion Phosphor, die, wenn die Hitze nicht hoch gestiegen war, viel beträgt, und bei ihrer Einwirkung auf das Lösungswasser eine Säure des Phosphors hervorbringt, während der Kohlenstoff Wasserstoff und Wasser aufnimmt, um sich in einen humusartigen sauren Körper zu verwandeln, der ein wenig Schwefelnatrium zersetzt und sich in der Flüssigkeit auflöst. War die Hitze noch höher gestiegen, so enthält der Kohlenstoff noch weniger Phosphor, und die Verbindung, welche dann entsteht, ist folglich viel reicher an Kohlenstoff. Es ist sehr leicht zu erreichen, dass man nur die erstere erhält, und in einer etwas höheren Temperatur ist es leicht, hauptsächlich nur die dunkelste von den hier beschriebenen in Alkali löslichen Verbindungen zu erhalten.

(Beschluss folgt.)

Digitized by Google

Dr. Heider, über Zahnpulver.

Nachdem der Verf., praktischer Zahnarzt in Wien, die verschiedenen Indicationen für den Arzt aufgestellt hat, denen Zahnpulver genügen sollen, sich auch wie billig im Allgemeinen gegen alle Universalzahnpulver erklärt, schliesst er mit folgenden, auch für den Pharmaceuten nicht uninteressanten Bemerkungen:

Unter den Constituentien eines guten Zahnpulvers steht die Kohle, und insbesondere die Lindenkohle oben an. Sie bildet ein sehr weiches und wenig kostspieliges Pulver, und besitzt noch überdiess die vortreffliche Eigenschaft, Farb- und Riechstoffe zu absorbiren. Sie ist das geeignetste Mittel, den von cariösen Zähnen bedingten üblen Geruch zu beseitigen, und die kleinen Quantitäten, welche in den Zwischenräumen der Zähne liegen bleiben, wirken desinficirend auf die sich ansammelnden Speisen. Freilich besitzt sie eine nicht sehr beliebte Farbe, und wird deshalb von mancher Dame zurückgewiesen, so wie auch wirklich einzelne Staubtheilchen desselben, wenn sie zufällig unter das Zahnfleisch gelangen, daselbst bläulich durchscheinen.

Ihr reiht sich würdig die kohlensaure Magnesia an, ihres Absorptionsvermögens und der ausserordentlichen Weichheit wegen. Besonders verdient ihre Eigenschaft, die Säuren zu neutralisiren, hervorgehoben zu werden, und die weisse Farbe, vermöge welcher sie sich leicht durch einen unschädlichen Farbestoff in ein dem Auge wohlgefälliges Pulver verwandeln lässt. Die *Lapides Cancrorum* und *Creta alba praeparata* sind, als kohlensaurer Kalk, ihrem chemischen Verhalten und ihrer Wirkung nach, der kohlensauren Magnesia ähnlich, *Ossa Sepiae*, *Conchae praeparatae*, *Corallia alba et rubra* sind als kohlensaurer Kalk, wie die zwei vorhergehenden in den Flüssigkeiten der Mundhöhle unlöslich, jedoch minder weiche Pulver als die früher genannten, und daher nur bei Erwachsenen, und da nur mit andern Pulvern gemengt anzuwenden; dasselbe gilt vom *Pumex pp.*

Asche ist weniger empfehlenswerth, unter bestimmten Verhältnissen sogar schädlich; denn in ihr ist die alkalische Natur durch die Kohlensäure nicht neutralisirt. Eher verdient noch die Seife den Vorzug, in welcher die alkalische Natur durch Fettsäuren gemildert ist, und sie ist, abgesehen von dem unangenehmen Geschmack, ein vortreffliches Ingrediens zu Zahnpulvern.

Iris florentina setzt man gern als unschädliches Pulver, des angenehmen Geruches halber, den Zahnpulvern zu. Die bisher den meisten Zahnpulvern beigemengten und sehr verbreiteten Ingredienzen, als: *Alumen*, *Cremor Tartari*, *Acid. tartaricum*, *citricum*, *Borax*, *Chlor*, *Calcis etc.* sind als absolut schädlich zu verwerfen.

Unter den Farbestoffen sind die gebräuchlichsten: Carmin, Florentiner Lack, *Sanguis Draconis*, *Bolus armena*, *Coralla rubra*, *Coccinella*, *Lignum Santali rubrum etc.*, von denen

Digitized by Google

gewiss nicht alle indifferent sind, und nur die beiden ersten selbst noch in kleinen Quantitäten eine schöne Färbung geben.

Um auch dem Geruch- und Geschmacksorgane zu huldigen, kann man einige Gran Vanille oder ein Paar Tropfen eines ätherischen Oeles hinzufügen: z. B. *Oleum de Bergamo*, *Neroli*, *Rosarum*, *Caryophyllorum*, *Menthae etc.*

Was die Anwendungsweise anbelangt, so wäre es am rathsamsten, Abends, vor dem Schlafengehen, mit einem weichen Bürstchen und Zahnpulver die Zähne zu reinigen, indem sonst die Speisenreste, während der Dauer der Nacht, Zeit haben, in Fäulniss überzugehen, und des Morgens, wenn sie entfernt werden, sie ihre schädliche Wirkung grösstentheils schon geäussert haben.

Professor von CARABELLI pflegte in der letzten Zeit seines Wirkens nur ein graues Zahnpulver in folgender Form zu verschreiben:

℞ *Pulver. alcoh. Oss. Sepiae*
— — *Lapid. Cancrorum ana unc. unam et semis*
— — *Corticis Cinnamomi*
— — *Ireos florentinae*
— — *Carb. Lign. Tiliae ana drachm. tres*
— — *Vaniliae grana decem*

MS. Zahnpulver.

Minder Bemittelten ordinirte er anstatt *Ossa Sepiae — Ostracoderm. calcinat*; als Arom gab er *Oleum de Bergamo*. Rothe Zahnpulver verwarf er aus dem Grunde, weil man nicht sehen könne, ob das Zahnfleisch blute.

Kindern und jungen Leuten bis zur vollendeten zweiten Dentition ist kohlensaure Magnesia ohne alle Zuthat am entsprechendsten, weil sie dem noch schwachen Email, wegen ihrer Weichheit, besonders zusagt, und zugleich der bei Kindern häufig vorhandenen Säure in den Säften der Mundhöhle steuert. *(Oesterr. medicin. Wochenschr.* 1843. *No.* 31.*)*

Ueber Darstellung des unterschwefligs. Kalis mittels chromsauren Kali, von DOEPPING.

Bekanntlich ist die Reduction des sauren chroms. Kalis durch Schwefel in geringem Ueberschusse bei gelinder Glühhitze eine sehr brauchbare und sichere Methode zu Darstellung des Chromoxyds für technische Zwecke. Dabei findet eine sehr verschiedene Wechselwirkung zwischen dem Ueberschnsse des Schwefels, dem Kali und dem Sauerstoffe der Chromsäure Statt und es bilden sich je nach dem Umständen, schwefels. Kali, unterschwefligs. Kali und Schwefelkalium in verschiedenen Verhältnissen, so dass sich in dieser Weise der Pro-

Digitized by Google

cess nicht zu Darstellung von unterschwefligsaurem Kali benutzen lässt. Dagegen erhält man sehr gute Resultate, wenn man eine Auflösung von 1 Theil neutr. chroms. Kali in 8 Th. Wasser in einer im Sandbade erhitzten Schale so lange mit einer Auflösung von Kalischwefelleber versetzt, bis eine von dem ausgeschiedenen Chromoxydhydrat abfiltrirte Probe weder beim Erhitzen mit chroms. Kali noch mit Schwefelleber einen weitern Niederschlag giebt. Doch muss man sich dabei nicht dadurch täuschen lassen, dass in dem freien Kali der Flüssigkeit etwas Chromoxyd aufgelöst bleibt, welches sich beim Kochen abscheidet. Das Chromoxyd scheidet sich als ein gallertartiges sehr voluminöses Hydrat ab; nach Beendigung der Reaction kocht man noch eine Zeit lang, filtrirt dann durch Leinwand, kocht den Filterinhalt noch mehrmals mit Wasser aus, vereinigt sämmtliche Laugen und bringt sie zur Krystallisation. Es scheidet sich dabei aus der gelben Flüssigkeit gewöhnlich erst etwas schwefelsaures Kali aus, wenn die Schwefelleber solches enthielt; bei weiterer Concentration krystallisirt das unterschwefligsaure Kali erst in schönen grossen rhombischen Octaëdern von gelber Farbe; später schiesst ein weniger gelb gefärbtes Salz in nadelförmigen sechsseitigen Säulen mit zweiflächiger Zuschärfung an den Enden an. In anderen Fällen krystallisirt das prismatische Salz eher, als das octaëdrische, ja selbst beide wechselsweise, so dass die Abscheidung des Salzes in der einen oder der andern Form offenbar von Bedingungen der Concentration u. Temperatur abhängt, die man nicht vollkommen in seiner Gewalt hat.

Beide Salze verhalten sich ganz gleich, sie geben die allgemeine Reaction unterschwefligsaurer Salze, zerfliessen an feuchter Luft, verlieren in der Wärme Krystallwasser und werden weiss, so dass bei ihrer sonstigen Reinheit die besondere Farbe und Form nur von dem Wassergehalte abhängen kann. Das Wasser geht zwar bei 100° schon vollständig fort, doch erreicht man das Ziel schneller und ohne Gefahr einer Zersetzung bei 150—160°. Das prismatische Salz giebt dabei 8,41 bis 8,77 p. c. Wasser ab, das octaëdrische 13,08—13,24 p. c. Der Kaligehalt des prismatischen Salzes, berechnet aus dem Glührückstande (neutr. schwefels. Kali) betrug 45,08 bis 45,23 p. c., der des octaëdrischen 42,64—42,57. Die Formel $KO, S_2 O_2$ + aq. für das prismatische Salz fordert 45,22 Kali, 8,62 Wasser, 46,16 unterschweflige Säure; die Formel $KO, S_2 O_2$ + 1½ aq. für das octaëdrische Salz dagegen 43,35 Kali, 12,4 Wasser und 44,25 unterschweflige Säure.

Da man bei der oben angeführten Darstellungsmethode des unterschwefligs. Kalis alles Chrom des chroms. Kalis alles Chromoxyd wieder bekommt, so ist sie auch keineswegs theurer, als die bisherige. *(Ann. der Chem. und Pharm. XLVI. p. 172—182.)*

Kleinere Mittheilungen.

Salpetersaurer Aether, nach Millon. Dem Verf. ist es gelungen, einen wahren, von salpetriger Säure freien salpetersauren Aether da-

Digitized by Google

durch darzustellen, dass er ein Gemenge von Salpetersäure und Alkohol unter Zusatz von etwas Harnstoff destillirte. Der Harnstoff zerstört jede sich bildende salpetrige Säure auf der Stelle und es entwickeln sich gleiche Vol. Stickstoff und Kohlensäure. Die Destillation geht über freiem Feuer ganz ruhig vor sich. Der Aether geht mit etwas Wasser und Alkohol in die Vorlage und aus dem sauren Rückstande krystallisirt ganz reiner salpetersaurer Harnstoff. — Der salpetersaure Aether hat einen angenehmen und milden, dem Salpeteräther ganz unähnlichen Geruch, süssen und schwach bitterlichen Geschmack, ein spec. Gew. = 1,112 bei + 17°. Er kocht bei 85° und zersetzt sich bei etwas höherer Temperatur. Er entzündet sich leicht u. brennt mit weisser Flamme. Der Verf. konnte grosse Quantitäten des Dampfs ohne Explosion entzünden, als er aber das spec. Gewicht des Dampfs bestimmen wollte, explodirte das Gefäss beim Zuschmelzen der Spitze. Wässrige Kalilauge wirkt nicht auf den Aether; aber die alkoholische Kalilösung zersetzt ihn schon in der Kälte unter Bildung von reinem salpeters. Kali. Jod löst sich mit violetter Farbe darin auf. Chlor greift ihn lebhaft an unter Entwicklung von salpetriger Säure. Salpetersäure, Salzsäure und Schwefelsäure zersetzen ihn. Er ist = $N_2 O_5$, $C_4 H_{10} O$. (*l'Institut No.* 500.)

Donné's Galaktoskop, zu Bestimmung des Reichthums der Milch an Käse und Butter, besteht aus 2 Glasplatten, welche durch einen feinen Mechanismus sich genähert und von einander entfernt werden können; man bringt einen Tropfen Milch dazwischen und stellt die Entfernung der Platten so, dass man durch die Milchschicht hindurch eine Kerzenflamme eben nicht mehr wahrnehmen kann. (*l'Institut No.* 500.)

Lange gekochter Leim. Bekanntlich geht Gallerte nach Goudever nach 55stündigem Kochen in 4 ($C_{13} H_{20} N_4 O_5$) + aq. über, d. h. in die im gewöhnlichen chlorigsauren Leime enthaltene Verbindung. Mulder fand, dass Fischleim, 100 Stunden gekocht, filtrirt, abgedampft, mit Alkohol ausgezogen und bei 120° getrocknet, immer noch 49,65 C und 6,74 H enthielt, wie der 55 St. gekochte Leim. Letzterer wurde in W. gelöst und Chlor hineingeleitet; der bei 110° getrocknete N. hatte ganz dieselbe Zusammensezzung, wie die auf gleiche Art aus 100 Stunden lang gekochtem Leime erhaltene Verbindung, nämlich:

C	43,32	43,79	65	43,78
H	5,79	5,61	100	5,51
N			20	15,59
O			25	22,03
$Cl_2 O_3$	13,31	13,15	2	13,09

Dadurch ist also zu den bekannten drei Verbindungen des Leims mit chloriger Säure noch eine vierte = 2 $Cl_2 O_3$ + 5 ($C_{13} H_{20} N_4 O_5$) gekommen. (*Ann. der Chem. und Pharm. XLVI. p.* 205—207.)

Analyse zweier Sorten holländischen Bleiweisses, eine aus der Fabrik von Sprenger u. Ebele in Offenbach, die andere Kremserweiss aus einer Klagenfurther Fabrik. Link fand in beiden Sorten keine Spur von Essigsäure in unlöslicher Gestalt (als bas. essigs. Blei), da sich solche wohl in dem Waschwasser des Bleiweisses, nicht aber durch Destillation des vollkommen ausgewaschenen Rückstandes mit Schwefelsäure nachweisen liess. Beide

Digitized by Google

Sorten enthielten kein fremdes Metall. Beide gaben selbst bei 150° nicht alles Wasser ab. Bei der Analyse der getrockneten Sorten wurden daher Wasser und Kohlensäure durch Glühen in einem Apparate für Elementaranalyse bestimmt. Man fand:

	Offenbacher Bleiweiss.			Kremserweiss.				
Kohlensäure	11,28	11,28	11,28	11,31	11,26	11,30	2	11,28
Wasser	2,12	1,70	2,21	2,24	2,21	2,26	1	2,15
Bleioxyd							3	86,57

Beide Sorten entsprechen also der einfachsten MULDER'schen Formel 2 (Pb O, $C O_2$) + Pb O, $H_2 O$. (*Ann. der Chem. u. Pharm. XLVI. p.* 232—235.)

Anzeiger.

Die Gebühren für die Zeile oder deren Raum sind 2 Ngr. — Alle angezeigten Bücher sind durch **Leopold Voss** in **Leipzig** zu beziehen.

Gold, Platin und Silberflüssigkeit,

so wie auch

Gold, Platin und Silbersalz in Pulverform

zur augenblicklichen, hydroelektrischen Contacts-Vergoldung, Platinirung und Versilberung ohne galvanischen Apparat; von Eisen, Kupfer, Messing, Neusilber, Silber u. s. w. Gold und Platin die Flasche von 2 Unzen 40 kr., dito Pulver 30 kr., Silberflüssigkeit die Flasche dito 20 kr., dito Pulver 15 kr. Lampenapparat dazu 30 à 36 kr. zu haben

nebst Anweisung bei

W. BATKA

in Prag am Bergstein 357. Wien Apotheke zum Engel, am Hof 324. Nürnberg bei Herrn CHR. SEIHM, Berlin, polytechn. Agentur, Triest, bei Herrn J. B. FENTLER. Hamburg bei Herrn H. W. DIECKMANN. Leipzig in TAUBER'S physikalischem Institut.

Ankauf einer Apotheke.

Für einen zahlfähigen bereits examinirten Pharmaceuten sucht eine gut rentirende Apotheke das Comptoir von

Clemens Warnecke in Braunschweig.

Offerten werden **franco** erbeten.

Bei **August Hirschwald** in **Berlin** ist so eben erschienen, und in allen Buchhandlungen zu haben:

Das Wesen der Pharmacie

und die

zeitgemässen Mittel zu dessen Verbesserung

erörtert von

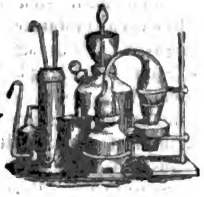
G. GARBE.

gr. 8., geheftet 7½ Sgr.

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Hirschfeld.**

Digitized by Google

Pharmaceutisches



Central Blatt.

20. Septbr. 1843. № 42.

Redaction: Dr. A. Weinlig.

INHALT. Berzelius, über die Verbindungen des Schwefels mit dem Phosphor. (Beschluss.) — J. Liebig, über die Galle. — Ueber die Einwirkung des Chlors auf den kohlensauren und bernsteinsauren Aether, von Cahours.

KL. MITTH. Doppeltschwefelsaurer Kalk und Baryt. — Eintheilung der flüchtigen organischen Säuren.

Berzelius, über die Verbindungen des Schwefels mit dem Phosphor. (Beschluss.)

5) Phosphorsulfid. $P_2 S_5$. Dieser bisher unbekannte Körper entsteht nicht unmittelbar aus Phosphor und Schwefel in einer Temperatur unter + 100°. Werden sie dagegen in einer etwas höheren Temperatur vereinigt, so geschieht diess mit einem Feuer-Phänomen, welches eine höchst gewaltsame Explosion bewirkt, die nicht blos wegen der Zersprengung der Gefässe gefährlich ist, sondern auch wegen der Masse von Feuer, welches umher geschleudert wird. B. ist zwei solchen Explosionen ohne besonderen Schaden entgangen. Das Resultat der Explosion ist Phosphorsulfid.

Auch wenn man wasserfreien Unterschwefelphosphor auf ein Gemenge von kohlens. Natron und Schwefel in der Hitze wirken lässt, treten gleiche Explosionen ein.

B. versuchte nun mit Kohle reducirtes Schwefelkalium aufzulösen, und eine concentrirte Lösung davon mit Schwefelphosphor zu behandeln, der in dem Verhältniss von $P_2 + 5$ S zusammengeschmolzen war und ein krystallisirtes Magma von Supersulfuret und Unterschwefelphosphor bildete. In der Kälte wurde dasselbe sehr schwierig angegriffen, so dass noch nach 24 Stunden das Volum des Unaufgelösten wenig vermindert zu sein schien. Man brachte sie dann in gelinde Wärme, und als die Temperatur auf + 40° gestiegen war, schüttelte man sie eine Weile, wo dann sehr rasche Auflösung er-

Digitized by Google

folgte unter Absetzung von feinen Salzkrystallen, und als nur noch eine sehr kleine Probe von Unterschwefelphosphor übrig war, stellte man sie wieder in die Wärme, welche dann bis auf ungefähr + 47° gestiegen war. Nach ¼ Stunde hatte sich wieder ein flüssiger Körper abgesetzt, der beim Erkalten erstarrte und schwefelfreier Phosphor war. Aus der abgegossenen Lösung fällten Säuren Schwefel, der nur eine sehr geringe Spur von Phosphor enthielt. Welche Phosphorverbindung auch in dem Aufgelösten enthalten gewesen ist, so zeigt das Resultat, dass das überschüssige Schwefelkalium sich auf deren Kosten in ein Multisulfuret verwandelt und den Phosphor zwischen + 40° und + 47° ausgefällt hat.

Man versuchte jetzt Serullas's Bereitungsmethode des phosphorigen Sulfids und liess wasserfreies Schwefelwasserstoffgas über Phosphorsuperchlorid streichen. Dabei entwickelte sich Salzsäuregas, und das Superchlorid, welches die Innenseite des Gefässes als ein krystallisirter Ueberzug bedeckte, schmolz allmälig zu einem farblosen Liquidum, von dem sich ein grosser Theil mit dem Salzsäuregas verflüchtigte, so dass dieses angezündet werden konnte und mit weissgelber Flamme und dickem Rauche brannte. Phosphorsulfid wurde nicht abgeschieden. Serullas hat diese Flüssigkeit aus $P_2 + 2\,S + 6\,Cl$ zusammengesetzt gefunden, was der Formel $P_2\,Cl_3 + 2\,S\,Cl_2$ entspricht. In Alkohol aufgelöst und mit der Lösung eines Kupfersalzes in Ammoniak vermischt, giebt es $2\,N_2\,H_8\,O + P_2\,O_5$ und $4\,CuS$, P_2S, welches mit brauner Farbe ausgefällt wird.

Darauf vermischte man rothen Schwefelphosphor, so wie derselbe durch Erhitzen von kohlensaurem Natron mit einem Ueberschusse an Unterschwefelphosphor erhalten wird, mit Schwefel in dem Verhältnisse, wie wenn der rothe Schwefelphosphor P_2S gewesen wäre, legte das Gemenge in eine kleine Retorte mit lose zugekorktem Halse, und erhitzte dieselbe im Sandbade über einer Spirituslampe. Hier fand dasselbe Phänomen von heftigerer Einwirkung im Anfange Statt, wobei ein Theil der Masse auf einmal in den Hals hinauf verflüchtigt wurde, jedoch ohne grössere Gewalt, so dass der Versuch ohne alle Gefahr geschehen kann. Als die Sandkapelle am Boden glühte, liess man die Masse erkalten. Man fand dann in dem Halse der Retorte, sehr nahe an der Biegung desselben, eine blass citronengelbe Masse, und in dem aufsteigenden Theile des Halses Krystalle, welche jedoch nicht höher hinauf gingen, als der Sand reichte. Auf dem Boden der Retorte lag eine schwärzliche Masse, welche in der Oberfläche krystallinisch war. Dieselbe wurde in eine andere kleine Retorte gebracht und darin über der freien Flamme einer Spirituslampe sublimirt, wobei sie ein gelbes Liquidum gab, welches beim langsamen Erkalten eine bedeutend blassere Farbe annahm und durch und durch krystallisirte. Grössere Tropfen, welche für sich blieben, füllten sich vor dem Erstarren mit Krystallen. Auf dem Boden blieb ein geringer Rückstand von einer schwarzen Masse. Bei der Untersuchung der Producte dieser Operation fand sich, dass die im Retortenhalse sublimirte gelbe Masse, welche nicht krystallisirt war, und welche einen

Digitized by Google

vergleichungsweise kleinen Theil von der angewandten Masse ausmachte, phosphoriges Sulfid war, entstanden dadurch, dass der angewandte rothe Phosphor ein wenig von der Verbindung $P_4S + P_2S$ enthalten hatte, und dass also der Schwefel unzureichend gewesen war, mit Allem Phosphorsulfid zu bilden. Die krystallisirte blassgelbe Substanz, welche die Hauptmasse ausmachte, war Phosphorsulfid, und der schwarze Rückstand Phosphorkohle, übrig geblieben in dem rothen Phosphor beim Ausziehen des Salzes mit Wasser.

Das Phosphorsulfid wird auch erhalten, wenn man Sulfosubphosphite mit der Quantität Schwefel mengt, die gerade zur Verwandlung in Sulfophosphate erforderlich ist, und dann in einer nicht sauerstoffhaltigen Gasart gelinde erhitzt, wodurch sich die Hälfte des Phosphorsulfids sublimirt und die andere Hälfte mit der Schwefelbase in Verbindung bleibt. Von dem Mangansalze erhält man fast die ganze Quantität. Dadurch wird es, wenn die Hitze sehr gelinde war und der Versuch also sehr lange Zeit dauerte, in sehr regelmässigen, glänzenden Krystallen erhalten.

Das Phosphorsulfid hat eine blassgelbe Farbe, fast so, wie das phophorige Sulfid, aber verschieden von der des Schwefels. In krystallinisch erstarrtem Zustande ist es undurchsichtig. In feinen Krystallen ist es durchsichtig und scheint dann fast farblos. Krystallinische Blätter sind streifig nach einer gewissen Richtung der Blätter. Es ist schwieriger schmelzbar wie Schwefel und hat einen viel höheren Siedepunkt, wie dieser. In geschmolzenem Zustande hat es dieselbe Farbe wie Schwefel über + 260°. Sein Gas ist gelb gefärbt, wie das des Schwefels. Gelinde erhitzt entzündet es sich und brennt mit einer weissen Flamme, die nicht stark leuchtet, welche aber einen dicken weissen Rauch giebt. In offener Luft wird es sauer u. feucht, verliert bei der geringsten Berührung seinen Zusammenhang, und hat sich in eine von flüssiger Phosphorsäure durchtränkte Masse von Schwefel verwandelt.

Es löst sich in kaustischen Alkalien, auch in kaustischem Ammoniak, sehr leicht auf. Das krystallisirte löst sich nicht so schnell auf, wie das geschmolzene und rasch erkaltete, welches sich in kaustischem Ammoniak auflöst, wie ein zerfliessliches Salz in Wasser. In Pulverform werden beide fast augenblicklich aufgelöst. Von kohlensaurem Natron oder Kali wird es langsam aufgelöst, ohne Entwikkelung von Gas und unter Abscheidung von Schwefel in Flocken. Bei + 60° bis + 70° wird es vollkommen klar aufgelöst, unter Austreibung von Kohlensäuregas, welches ganz geruchlos ist. Beim Kochen entwickelt sich zugleich Schwefelwasserstoffgas, indem sich dann der Phosphor auf Kosten des Wassers oxydirt.

In diesen Lösungen geben Säuren einen Niederschlag von weisser Farbe wie Schwefel, aber er fällt nicht schwer zu Boden, wie gewöhnlich der Schwefel aus Hepar, sondern er bleibt lange Zeit in der Flüssigkeit suspendirt, und sammelt sich dann in weissen zusammenhängenden Flocken, die nicht gelb werden, wie das phosphorige Sulfid. Ausgewaschen enthält er kaum noch etwas Phosphor, wenig-

Digitized by Google

stens wenn der Versuch im Kleinen angestellt wird. Es sieht also aus, als wenn das Phosphorsulfid im Augenblicke seiner Abscheidung das Wasser zersetzt, weil die Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas dabei sehr stark ist, wodurch dann Phosphorsäure, Schwefelwasserstoff und Schwefel mit einer geringen Quantität oder keinem unzersetzten Phosphorsulfid abgeschieden wird.

Sulfo-Phosphate. Die Leichtigkeit, mit welcher das Phosphorsulfid auf nassem Wege zersetzt wird, erklärt die Schwierigkeiten, welche die Hervorbringung von Sulfophosphaten in Wasserlösungen hat. Löst man das Phosphorsulfid direkt in kaustischem Alkali auf, so wird es zersetzt, man erhält eine tief gelbe Auflösung, welche kein Phosphorsulfid enthält, sondern Phosphorsäure. Die Proportionen zwischen Phosphor und Schwefel sind von der Beschaffenheit, dass man eine farblose Auflösung von z. B. $KO, P_2 O_5 + 5 KS$ erhalten muss; aber diess findet nicht Statt, und man erhält in der Lösung ein Multisulfuretum von Kalium. Vielleicht wird in diesem Falle bei gewöhnlicher Lufttemperatur nicht die höchste Säure des Phosphors gebildet, so dass also ein Theil des Schwefels wie freier Schwefel wirkt, was man am besten daraus ersieht, dass sowohl phosphoriges Sulfid, als auch Phosphorsulfid von kaltem kohlensaurem Alkali unter Absetzung von Schwefel aufgelöst werden, was nicht möglich sein könnte, wenn der Phosphor der Schwefelverbindung proportional oxydirt würde. Es ist also wahrscheinlich, dass Unterschwefelphosphor entsteht. Wenn sich das Phosphorsulfid in der Wärme in kohlensaurem Alkali unter Entwickelung von Kohlensäuregas auflöst, so erhält man eine so blassgelbe Lösung, dass diese entweder $2 KS, P_2 S_3$ oder $2 KO, P_2 O_5 + 5 KS$, oder auch ein Gemenge von phosphorsaurem Alkali mit KS und mit KS, $H_2 S$ zu enthalten scheint; aber auch diese Lösung giebt mit Säuren den weissen leichten Niederschlag, und enthält also ebenfalls ein Multisulphuretum, in sofern sich der Phosphor in dem Phosphorsulfide nicht erst im Augenblicke der Fällung auf Kosten des Wassers oxydirt, und Schwefelwasserstoff und gefällten Schwefel liefert.

H. Rose hat auf trockenem Wege ein Gemenge von phosphorigem Sulfid und Kaliumsulfophosphat hervorgebracht, indem er trocknes Phosphorwasserstoffgas über $K_2 S_3$ (welches durch Glühen von schwefelsaurem Kali in einem Strome von Schwefelwasserstoffgas erhalten wird) in höherer Temperatur leitete. Dabei entwickelte sich Schwefelwasserstoffgas, bis eine weisse Masse übrig blieb. Dazu bedurfte es 5 bis 6 Stunden lange fortgesetzter Glühhitze. Dieses farblose Salz löste sich in Wasser und entwickelte dabei Schwefelwasserstoffgas, welches in der Wärme gasförmig wegging, und durch ein Barytsalz gab die Lösung einen Gehalt an phosphorsaurem Alkali zu erkennen. Diess zeigt also, dass das Kaliumsulfophosphat, wenn es auch so lange Bestand hat, als Wasser abwesend ist, doch nicht in aufgelöster Form existiren kann, weil sich dann der Phosphor auf Kosten des Wassers oxydirt.

Digitized by Google

Kupfer-Sulfophosphat. — Werden 2 CuS, P_2S mit 4 Atomgewichten Schwefel vermischt und damit gelinde erhitzt, so verwandeln sie sich in 2 CuS, P_2S_5; aber es ist schwierig, die Hitze dabei so zu reguliren, dass nur die neutrale Verbindung zurückbleibt. Es wird leicht mehr, als die Hälfte von dem Phosphorsulfid daraus ausgetrieben, so dass dann ein basisches Salz zurückbleibt. Diese Verbindung ist blassgelb und behält diese Farbe, auch wenn davon so viel Phosphorsulfid weggegangen ist, dass sie aus 2 CuS, P_2S_5 + 6 CuS besteht. Eine solche gelbe Verbindung wurde analysirt und zusammengesetzt gefunden aus:

Kupfer	52,049	8	51,281
Schwefel	40,683	13	42,364
Phosphor	7,268	2	6,355

Silbersulfophosphat wird auf ähnliche Weise aus AgS, P_2S erhalten. Die Hälfte von dem Sulfid verflüchtigt sich und das Salz schmilzt. Nach dem Erkalten ist die Masse pomeranzengelb, mit einem starken Stich ins Brandgelbe, auf dem Bruche nicht krystallinisch, und giebt ein schönes, tief gelbes Pulver. Bei der trocknen Destillation giebt sie Schwefel und 2 AgS, P_2S.

Quecksilbersulfophosphat wird erhalten, wenn man HgS, P_2S in einem Destillationsgefässe zur Sublimation erhitzt, in einer höheren Temperatur, als erforderlich wird, wenn man das Sulfophosphit hervorzubringen beabsichtigt. Dadurch wird Quecksilber reducirt und verflüchtigt, welches sich weit in den Hals der Retorte hinein condensirt und ansetzt; daher muss zu diesem Zwecke der Retortenhals dem Sandbade so nahe liegen, dass er heiss erhalten wird. Nachher sublimirt sich das Sulfophosphat gänzlich in Gestalt einer durch und durch krystallisirten Masse, deren im Innern des Retortenhalses hervorstehende Krystalle feine, durchsichtige, stark glänzende Nadeln bilden, die eine äusserst blassgelbe Farbe besitzen. Das Salz giebt ein sehr blassgelbes Pulver.

Wenn man bei der Bereitung dieses Salzes die Temperatur so niedrig erhält und so lange Zeit fortsetzt, dass man das weisse oder sich wenig ins Gelbe ziehende Sulfophosphit erhält, dasselbe dann herausnimmt, von dem sublimirten Quecksilber befreit, und aufs Neue zur Sublimation erhitzt, so bekommt man zuerst Quecksilbersulfophosphat sublimirt, und zuletzt bleibt eine in der Hitze dunkle Masse zurück, die sich in einer stärkeren Hitze vollkommen sublimirt. Das Sublimat bildet schöne rothe glänzende Krystalle, die man für Zinnober halten könnte; aber sie haben eine hellere rothe Farbe und geben kein rothes, sondern ein brandgelbes Pulver. (2 HgS, P_2S_3) theilen sich nämlich in diesem Falle in 2 HgS, P_2S_5 und in 2 HgS, P_2S, von denen das letztere am wenigsten flüchtig ist und bei der Sublimation nicht zersetzt wird. Auch bei der rascheren Zersetzung des HgS, P_2S in der Wärme erhält man eine kleine Quantität von dem basischen Quecksilbersulfosubphosphit sublimirt, welches sich auf die zuletzt angesetzte Fläche von dem Sulfophosphat legt, aber die Menge desselben ist sehr unbedeutend.

Digitized by Google

Mit Schwefeleisen hat Berzelius das Phosphorsulfid nicht verbinden können.

Alle diese Verbindungen werden mehr oder weniger langsam durch feuchte Luft zersetzt, in Folge der Oxydation des Phosphors, und werden die Gefässe, worin man sie aufbewahrt, geöffnet, so erkennt man gewöhnlich einen schwachen Geruch nach Schwefelwasserstoff, gebildet auf Kosten der Feuchtigkeit in der eingeschlossenen Luft. Die Gegenwart von Wasser trägt also immer, ausser der Luft, zu ihrer Zerstörung bei, wogegen sie nur in hermetisch verschlossenen Gefässen geschützt werden können, wenn man sie für längere Zeit verwahren will. In offener Luft erhitzt, brennen sie mit deutlicher Phosphorflamme und Rauch von Phosphorsäure. In der Glühhitze destillirt lassen sie denselben Rückstand zurück, wie Sulfophosphite. Hierbei ist es sonderbar, dass Schwefelmangan, Schwefelzink und Schwefeleisen, ungeachtet sie elektropositiver sind, wie die Schwefelverbindungen von Kupfer, Silber und Quecksilber, eine so geringe Verwandtschaft zu dem Phosphorsulfid haben, dass sie dasselbe in einer Temperatur wieder abgeben, worin sich die letzteren damit in Verbindung erhalten. Aber von dieser Beschaffenheit scheint das Verhalten derselben zu allen Sulfiden zu sein. (*Pogg. Ann. LIX. p.* 147—154; 463—479; 593—616. *und Ann. der Chem. und Pharm. XLVI. pag.* 251—281.)

J. Liebig, über die Galle.

Durch einige neue Versuche ist der Verf. zu der Ueberzeugung gekommen, dass, abgesehen von den Fetten, dem Schleime und dem Farbstoffe, die Galle (welche in ihrer reinsten Gestalt weiter nichts als das Bilin von Berzelius ist) nur aus einer Natronverbindung bestehe, deren Säure die Cholein. von Demarçay oder die Bilifellinsäure von Berzelius ist. In der That wird auch die Galle durch basisch essigsaures Blei vollständig gefällt, ohne dass Bilin in der Lösung bleibt. Der Niederschlag ist etwas in Wasser löslich, besonders mit Hülfe des in der Lösung bleibenden essigsauren Natrons.

Die durch Behandlung mit Thierkohle von dem Farbstoffe und durch wiederholte Behandlung mit Aether von Fett befreite Galle liefert eingetrocknet eine dem arabischen Gummi ähnliche, feste pulverisirbare Masse, die ohne alle Trübung und ohne Rückstand wieder in Wasser und wasserfreiem Alkohol löslich ist; aus ihrer wässrigen Auflösung wird sie durch Sättigung derselben mit Kalihydrat, in Gestalt eines dicken Syrups von Terpentinconsistenz abgeschieden. Essigsäure und Oxalsäure bringen in der wässrigen Auflösung keine Veränderung hervor, durch Zusatz von Mineralsäure hingegen entsteht entweder sogleich oder bei längerem Stehen eine milchige Trübung und es scheidet sich eine syrupähnliche Flüssigkeit ab, ein Theil der Mineralsäure findet sich mit Natron verbunden. Essigsaures Bleioxyd

Digitized by Google

und salpetersaures Silberoxyd fällen die Lösung der nach obigem Verfahren gereinigten Galle. Eine Auflösung von gereinigter Galle wird durch Zusatz von dreifach basisch essigsaurem Bleioxyd vollständig niedergeschlagen, so dass nur eine der etwas löslichen Bleiverbindung entsprechende Menge organischer Substanz in Lösung bleibt, ein Ueberschuss des essigsauren Bleisalzes löst einen Theil des Niederschlags wieder auf (ENDERLIN, J. L.). In einer alkoholischen Auflösung der reinen Galle wird durch neutrales essigsaures Bleioxyd kein Niederschlag gebildet. Durch basisch essigsaures Bleioxyd entsteht hingegen ein pflasterähnlicher Niederschlag, der durch Zusatz von neutralem essigsaurem Bleioxyd gelöst wird.

Eine wässrige Auflösung von Galle wird durch neutrales essigsaures Bleioxyd sogleich gefällt, während die Flüssigkeit eine saure Reaction annimmt; eine mit Essigsäure versetzte Auflösung von Galle wird durch essigsaures Bleioxyd nicht gefällt; die bei der Fällung der Galle mit dem neutralen Bleisalze freiwerdende Säure hindert demnach die weitere Fällung durch dasselbe Salz; wird die Säure durch ein Alkali genau neutralisirt, so entsteht durch das neutrale Salz ein neuer Niederschlag und die Flüssigkeit wird wieder sauer; basisch essigsaures Bleioxyd bringt aus dem nämlichen Grunde einen neuen Niederschlag in der Gallenlösung hervor, welche durch das neutrale Salz ausgefällt worden war. Hat man eine wässrige Auflösung von Galle durch Bleizucker gefällt, so bleibt beim weiteren Zusatze von Bleiessig ein grosser Theil der Galle in dem überschüssigen Bleizucker gelöst und kann durch Bleisalze nicht weiter daraus niedergeschlagen werden. Das bei Anwendung von Bleizucker und Bleiessig in der Lösung Bleibende wurde von L. GMELIN und BERZELIUS als eine besondere Substanz angesehen und als Gallenzucker oder Bilin beschrieben, obwohl es nichts Anderes, als reine Galle ist.

Die rohe Galle hinterlässt nach dem Auflösen in Alkohol kein kohlensaures Natron (dem die alkalische Reaction also nicht zuzuschreiben ist). Die in Alkohol gelöste und im luftleeren Raum über Schwefelsäure getrocknete, rohe Galle hinterlässt nach dem Glühen einen mit Säuren stark brausenden weissen oder schwach gelblichen Rückstand, welcher der Hauptmasse nach aus kohlensaurem Natron besteht; er enthält übrigens Spuren von Eisen (ENDERLIN), phosphorsaurem Natron (THENARD, ENDERLIN) und Kochsalz. Mit Schwefelsäure befeuchtet und geglüht beträgt dieser Rückstand 16,5 Procent von dem Gewichte der Galle (DEMARÇAY). Die von Fett und Farbstoff (durch Baryt) befreite Galle liefert nach der Calcination 11,7 Asche, welche aus 11,16 kohlensaurem Natron [so wie nachweisbaren Mengen von Kali (ENDERLIN)] und aus 0,54 Kochsalz besteht. (KEMP.) Die Zusammensetzung der von Farbstoff und den fetten Säuren gereinigten Galle ist:

	KEMP.			ENDERLIN.	THEYER u. SCHLOSSER.		
Kohlenstoff	58,46	58,46	59,9	58,28	58,00	58,49	59,48
Wasserstoff	8,30	8,81	8,9	9,20	8,09	8,48	8,47

Digitized by Google

	Kemp.	
Stickstoff	3,70	4,21
Sauerstoff	22,64	25,76
Natron	6,53	6,53
Kochsalz	0,37	0,54

Nach Abzug der fixen Bestandtheile erhält man für die Zusammensetzung des mit dem Natron verbundenen Körpers:

Kohlenstoff	63,7
Wasserstoff	8,9
Stickstoff	3,9
Sauerstoff	23,5

Nimmt man an, dass das Natron als neutrales kohlensaures Natron nach der Verbrennung zurückbleibt, so enthalten 100 Theile reine Galle 64,9 Kohlenstoff.

Aus der obigen Zusammensetzung der Galle geht hervor, dass sie die Natronverbindung eines stickstoffhaltigen Körpers ist, den man allen Grund hat, zur Classe der Säuren zu rechnen, da ihm die Fähigkeit zukommt, das Natron zu neutralisiren. Die kleinste Menge von Essigsäure reicht hin, um die schwach alkalische Reaction, die die Galle gewöhnlich besitzt, aufzuheben, in vielen Fällen reagirt sie nicht alkalisch.

Gallensäure. Choleinsäure von Demarçay; Bilifellinsäure von Berzelius. Darstellung. In einer Auflösung von 8 Theilen trockner (gereinigter) Galle in Alkohol löst man in der Wärme 1 Theil verwitterter Oxalsäure auf, erhitzt zum Sieden und lässt die Mischung 10 bis 12 Stunden ruhig stehen. Bei der Auflösung der Oxalsäure scheidet sich sogleich ein weisser Brei von oxalsaurem Natron in feinen Krystallen ab, dessen Menge beim Erkalten noch zunimmt. Sobald sich nichts Krystallinisches mehr absetzt, filtrirt man die Flüssigkeit ab, verdünnt sie mit etwas Wasser und digerirt sie mit kohlensaurem Bleioxyd, bis alle Reaction auf Oxalsäure verschwunden ist. Einen Bleigehalt entfernt man durch etwas Schwefelwasserstoff und dampft sodann im Wasserbade zur Trockne ab. Man erhält den nämlichen Körper, wenn die Galle in wasserfreiem Alkohol gelöst und bei Vermeidung aller Erhitzung mit trockenem salzsaurem Gas gesättigt wird. Alles Natron der Galle kann man als völlig abgeschieden betrachten, wenn durch Vermischung mit Aether kein krystallinischer Niederschlag mehr entsteht. Nach der Trennung vom Kochsalze entfernt man den grössten Theil der Salzsäure durch Abdampfen im Wasserbade, setzt etwas Wasser zu, wo sich zwei Schichten bilden, eine wässerige durch Salzsäure sehr saure und ein harzartiger weicher Absatz von Gallensäure, die in der verdünnten Mineralsäure nicht löslich ist. Man löst diesen Absatz in Alkohol und setzt der Auflösung nach und nach so lange fein geriebenes Bleioxyd hinzu, bis die Flüssigkeit einen schwachen Bleigehalt zeigt, den man mit Schwefelwasserstoff entfernt.

Digitized by Google

Man kann auch nach Demarçay den Alkoholextract der Galle in 100 Theilen Wasser lösen und unter Zusatz von 2 Theilen Schwefelsäure, die mit 10 Theilen Wasser verdünnt ist, im Wasserbade abdampfen, bis sich nach einigen Stunden Oeltropfen auf der Oberfläche zeigen, worauf man sie erkalten lässt. Die Gallensäure scheidet sich in Gestalt einer zähen Flüssigkeit ab, welche die Consistenz von Terpentin besitzt. Man nimmt die auf der Oberfläche schwimmende gestandene Masse, welche ein Gemenge von Cholesterin, Margarinsäure und Oelsäure ist, ab, und fährt mit dem Abdampfen der sauren wässrigen Flüssigkeit fort, wo sich, wenn man von Zeit zu Zeit erkalten lässt, neue Quantitäten Gallensäure abscheiden. Man fährt auf diese Weise fort, bis die Flüssigkeit bis auf ¼ ihres ursprünglichen Volums gebracht ist, sammelt die abgeschiedene Säure, wäscht sie mit etwas verdünnter Schwefelsäure aus und reinigt sie von der anhängenden Schwefelsäure wie oben angegeben ist.

Nach Theyer und Schlosser fällt man die reine Galle mit Bleiessig, erhitzt den Niederschlag mit Wasser zum Sieden und setzt allmälig verdünnte Schwefelsäure zu, bis der Niederschlag seine pflasterartige Beschaffenheit verloren hat. Man filtrirt jetzt die Flüssigkeit und scheidet das in Lösung gebliebene Bleioxyd durch Schwefelwasserstoff.

Die nach diesen verschiedenen Methoden dargestellte Gallensäure muss zur Entfernung der eingemengten fetten Säuren in sehr wenig Alkohol gelöst und daraus durch Zusatz von Aether, welcher die fetten Säuren in Auflösung behält, gefällt werden. Im Wasserbade, oder im luftleeren Raume über Schwefelsäure getrocknet, ist die aus farbstofffreier Galle dargestellte Gallensäure farblos oder sehr schwach gelblich, von dem Ansehen von Gummi, leicht pulverisirbar, von harzartiger Beschaffenheit, das Pulver zieht an der Luft leicht Feuchtigkeit an und backt zusammen, sie ist sehr bitter, löst sich leicht in Alkohol, nicht in Aether, sehr leicht und in allen Verhältnissen im Wasser. Die Auflösungen besitzen eine stark saure Reaction; die wässrige verdünnte Auflösung bleibt nach mehrtägigem Stehen klar und farblos, sie wird durch Zusatz von Essigsäure nicht gefällt; Zusatz von etwas verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure bringen darin eine milchige Trübung hervor, und es setzt sich an den Wänden des Gefässes die aufgelöste Säure in harzähnlichen Flocken oder in durchsichtigen ölartigen Tropfen ab; ein Ueberschuss von Salz- und Schwefelsäure macht die Trübung augenblicklich wieder verschwinden, der Niederschlag, der in einer wässrigen Lösung von Gallensäure durch Mineralsäuren entsteht, löst sich leicht und vollkommen in reinem Wasser.

Die Gallensäure ist nicht flüchtig, auf Platinblech erhitzt schmilzt sie, bläht sich auf, brennt mit stark russender Flamme, hinterlässt eine voluminöse Kohle, welche, wenn sie frei von alkalischen Basen ist, ohne allen Rückstand verbrennt. Die nach den Verfahrungsweisen von Demarçay dargestellte Säure hinterlässt stets einen stark alkalischen Rückstand; wenn die Säure eine alkalische Asche nach dem

Digitized by Google

Verbrennen hinterlässt, so enthält sie unzersetzte Galle, welche, wenn sie durch Digestion mit Bleioxyd von der freien Säure befreit ist, in Auflösung bleibt. Je unvollkommener die Abscheidung des Natrons war, desto mehr Galle bleibt in diesem Falle in der Flüssigkeit zurück. Dass das in Lösung Bleibende wirklich Galle ist, erkennt man leicht daran, dass sie durch verdünnte Schwefelsäure ganz die nämlichen Producte liefert, wie die Galle selbst, dass sie durch basisch essigsaures Blei gefällt wird, und nach der Calcination kohlensaures Natron hinterlässt.

Demarcay und Dumas haben durch die Analyse der nicht völlig von allen alkalischen Basen befreiten Gallensäure folgende Resultate erhalten: (Der Stickstoff als Gas bestimmt.)

	I.	II.	III.	Dumas.
Kohlenstoff	63,818	63,707	63,568	63,5
Wasserstoff	9,054	8,821	8,854	9,3
Stickstoff	3,345	3,255		3,3
Sauerstoff	23,779	24,217		23,9

Vergleicht man diese Zahlen mit denen, welche Kemp, Theyer, Schlosser und Enderlin durch die Analyse der reinen Galle, deren Stickstoffgehalt sie als Ammoniak bestimmten, erhielten, so lässt sich nicht der geringste Zweifel darüber hegen, dass die Gallensäure (Choleinsäure, Bilifellinsäure) der Ochsengalle eine Materie von ganz constanter Zusammensetzung ist, denn die Analysen wurden mit Galle und Gallensäure zu ganz verschiedenen Zeiten und von verschiedenen Gegenden angestellt, dass ferner die Gallensäure die nämlichen Elemente (bis auf den nach einer unvollkommenen Methode bestimmten Stickstoff und eine an die Stelle des Natrons getretene Menge Wasser) in demselben Verhältnisse enthält, wie die organische Verbindung in der Galle selbst.

Behandelt man, wie in der erstbeschriebenen Methode angegeben, eine alkoholische Auflösung von reiner Galle mit verwitterter Oxalsäure, filtrirt das abgesetzte oxalsaure Natron ab und sättigt die mit Wasser verdünnte Flüssigkeit mit kohlensaurem Kalk, so erhält man ein schwach sauer reagirendes Kalksalz der Gallensäure, aus welchem sich durch Zusatz von kohlensaurem Natron aller Kalk abscheidet, während gallensaures Natron in Auflösung bleibt. Wird diese Flüssigkeit abgedampft und der Rückstand in absolutem Weingeist gelöst, so bleibt der Ueberschuss von kohlensaurem Natron zurück, das gallensaure Natron löst sich auf; in trocknem Zustande ist dieses Natronsalz von dem Ansehen eines farblosen Gummis, oder eines schwach gelblichen Kolophoniums und besitzt alle Eigenschaften der reinen Galle, es reagirt äusserst schwach alkalisch, giebt mit Essigsäure und essigsaurem Bleioxyd versetzt keinen Niederschlag; mit einer Auflösung von neutralem essigsaurem Bleioxyd vermischt entsteht ein weisser harzartiger Niederschlag, nach dessen Absonderung die Flüssigkeit eine saure Reaction besitzt. Zusatz von basisch essigsaurem Bleioxyd bewirkt jetzt einen neuen harzartigen Niederschlag. In

Digitized by Google

Alkohol gelöst wird durch eine weingeistige Auflösung von Bleizucker oder Bleiessig kein Niederschlag in dem gallensauren Natron hervorgebracht. Mit salpetersaurem Silberoxyd entsteht ein weisser, in heissem Wasser löslicher Niederschlag. Durch Sättigung der wässrigen Lösung mit Kalihydrat wird gallensaures Natron, in Gestalt einer Flüssigkeit von Terpentinconsistenz daraus abgeschieden. Durch verdünnte Mineralsäure entsteht eine Trübung und es setzen sich ölartige Tropfen ab, die bei Ueberschuss von Säure wieder verschwinden. Der einzige Unterschied dieses Salzes und der Galle beruht darauf, dass die letztere in der Kälte durch Zusatz von verdünnten Mineralsäuren nicht getrübt wird und erst bei gelinder Digestion Gallensäure absetzt, die übrigens in beiden Fällen einerlei Eigenschaften zeigt.

Saures gallensaures Natron. Gallenstoff nach Berzelius's älterer, Bilifellinsäure mit einem Ueberschusse von Bilin nach seiner neuesten Ansicht. Befreit man eine Auflösung von Galle in absolutem Alkohol durch vorsichtigen Zusatz von Barytwasser von dem Farbstoffe, filtrirt sodann ab und setzt der klaren Flüssigkeit Schwefelsäure zu, die mit ihrem halben Volum Wasser verdünnt ist, so scheidet sich der überschüssige Baryt, so wie schwefelsaures Natron aus. Wird die freie Schwefelsäure durch etwas kohlensaures Bleioxyd und das hierbei gelöste Bleioxyd durch Schwefelwasserstoff entfernt, und die Flüssigkeit abgedampft, so bleibt eine geruchlose, kaum gelbliche Masse, von dem Geschmack der Galle, die durch Behandlung mit Aether von den eingemengten fetten Säuren befreit werden kann. Sie zieht an der Luft Feuchtigkeit an, löst sich leicht und in allen Verhältnissen in Wasser und Alkohol, nicht in Aether; die wässrige Auflösung röthet Lakmus. (Berzelius.) Nach der Calcination hinterlässt sie eine stark alkalische Asche. Wird die alkoholische Auflösung der reinen Galle, genau nach der Vorschrift von Berzelius, durch Schwefelsäure von den dadurch fällbaren Basen befreit, sodann mit kohlensaurem Natron gesättigt, eingetrocknet und mit Alkohol behandelt, so löst dieser eine Natronverbindung auf, welche in ihren Eigenschaften identisch mit der reinen Galle ist; ihre Auflösung wird durch Essigsäure und überschüssige Salzsäure nicht getrübt; sie liefert 11,5 Asche, welche 11,13 kohlensaures Natron und 0,37 Kochsalz enthält. Durch die Elementaranalyse wurden erhalten:

		Kemp:
Kohlenstoff	58,80	60,38
Wasserstoff	8,51	8,74
Stickstoff	3,40	3,74
Sauerstoff, Natron, Kochsalz	29,29	27,14

Die Zahlen in den obigen Analysen beweisen, dass die reine Galle durch ihre Behandlung mit Schwefelsäure keine andere Veränderung erfährt, als dass ein Theil der Basis abgeschieden wird. Mit

Digitized by Google

Natron wieder verbunden, wird die ursprüngliche Zusammensetzung wiederhergestellt.

Behandelt man die wässrige Auflösung des nach Berzelius dargestellten sauren gallensauren Natrons mit Bleioxyd, so backt diess pflasterartig zusammen, die frei vorhandene Säure verbindet sich mit dem Bleioxyd, während etwas gallensaures Bleioxyd und neutrales gallensaures Natron, nämlich Galle mit allen ihren Eigenschaften, gelöst bleibt. Diess geht daraus hervor, dass basisch essigsaures Bleioxyd alle bitter schmeckende Substanz vollständig daraus fällt. (Enderlin.) Berzelius, dem die Eigenschaft der reinen Galle, durch Bleiessig aus der wässrigen Auflösung ausgefällt zu werden, unbekannt war, hielt den in Lösung bleibenden Körper für eine eigenthümliche Substanz, die er mit Bilin bezeichnet, allein dieses Bilin besitzt keine Eigenschaft, die es von der reinen Galle unterscheidet.

Durch die Einwirkung von Mineralsäuren auf Gallensäure entstehen mehrere Zersetzungsproducte, nämlich Choloidinsäure, Taurin und Ammoniak, von denen die beiden ersteren von Demarçay einer Analyse unterworfen worden sind. Durch die Einwirkung von kaustischem Kali auf Gallensäure zerfällt sie in Ammoniak, Kohlensäure und Cholsäure (besser Cholinsäure).

Wenn man, gestützt auf die Analysen der Galle und die Analysen der Choleinsäure, so wie ihrer Zersetzungsproducte durch Säuren und Alkalien, eine Entwickelung dieser Metamorphosen versucht, so erhält man als den nächsten Ausdruck der Zusammensetzung der wasserhaltigen Choleinsäure die Formel $C_{76}\ H_{132}\ N_4\ O_{22}$. Zieht man von dieser Formel die Elemente ab von Taurin und Ammoniak, so gelangt man zur Formel der Choloidinsäure $C_{72}\ H_{112}\ O_{12}$.

Werden von den Elementen der Choleinsäure die Elemente von 2 Atomen Kohlensäure und 2 Aeq. Ammoniak hinweggenommen, so bleibt eine Formel, welche mit der Zusammensetzung der Cholinsäure sehr nahe übereinstimmt. Hiernach berechnet, wäre die theoretische Zusammensetzung dieser Körper folgende:

	Gallensäure. $C_{76}H_{132}N_4O_{22}$.	(Choleinsäure.) Choloidinsäure. $C_{72}H_{112}O_{12}$.	Cholinsäure. $C_{74}H_{120}O_{18}$.
Kohlenstoff	63,24	74,4	68,9
Wasserstoff	8,97	9,4	9,2
Stickstoff	3,86	0,0	0,0
Sauerstoff	23,95	26,2	21,9

Bezeichnen wir die Formel der Gallensäure mit Ch und nehmen wir an, dass in der Galle die doppelte Anzahl der Elemente der Gallensäure verbunden ist mit 3 Atomen Ntaron, so würde sie in 100 Theilen 6,66 Procent Natron enthalten müssen; Kemp erhielt 6,53 Procent Natron, eine Uebereinstimmung, die in dieser Art von Versuchen kaum grösser sein kann.

Ueber die anderen Zersetzungsproducte der Galle, Gmelin's Cholsäure, das Dyslysin, die Fellinsäure, Fellansäure und Cholansäure

Digitized by Google

müssen nun weitere elementaranalytische Untersuchungen nähere Auskunft geben. *(Annal. der Chem. und Pharm. XLVII. pag. 1—16.)*

Ueber die Einwirkung des Chlors auf den kohlensauren und bernsteinsauren Aether, von Cahours.

Der Verf. fand Ettling's Angaben über die Bildung des Kohlensäureäthers durchaus bestätigt; er bildet sich gleichzeitig mit Kohlenoxyd und oxalsaurem Kali, wenn man Oxaläther in der Hitze mit Kalium behandelt. Er ist eine klare, farblose, ätherartig riechende, brennend schmeckende, bei 125° ohne Zersetzung flüchtige, in Wasser unlösliche und darauf schwimmende, in Alkohol und Aether lösliche Flüssigkeit. Das spec. Gewicht des Dampfes ist = 4,09; die Rechnung giebt bei Annahme einer Condensation auf die Hälfte (wie Oxaläther) 4,07. Die Analyse gab;

C	50,72	5	50,9
H	8,67	10	8,5
O	40,61	3	40,6
	100,00		100,0

Lässt man in einer Glasretorte und im zerstreuten Lichte Chlorgas durch Kohlensäureäther strömen, so wird es absorbirt, unter Entwicklung von Wärme und Salzsäuregas; gegen das Ende der Operation muss man jedoch durch Erwärmung auf 70—80° unterstützen. Scheint das Chlor nicht mehr einzuwirken, so bringt man das Product in einen andern Apparat, in dem man es bei 70—75° mit trocknem Kohlensäuregase behandelt, um Chlorgas und Salzsäuregas auszutreiben. Das so gereinigte Product ist eine farblose, süsslich riechende, in Wasser untersinkende, in Alkohol lösliche, nicht ohne Zersetzung destillirbare Flüssigkeit, welche sich durch weitere Berührung mit Chlorgas im zerstreuten Lichte nicht mehr verändert und besteht aus:

C	23,36	23,31	5	23,47
H	2,40	2,42	6	2,35
O			3	18,85
Cl	55,48		4	55,33
				100,00

Lässt man dagegen dieses Product im directen Sonnenlichte mit Chlorgas in Berührung treten, so entwickeln sich von Neuem Salzsäuredämpfe und bei Anwendung von etwa 10 Gr. ist in 3—4 Tagen Alles in eine krystallinische Masse verwandelt, die man übrigens nicht einmal ohne Zersetzung umkrystallisiren kann, sondern blos durch Auspressen zwischen Fliesspapier und Waschen mit Aether reinigen muss, worauf man sie im Vacuo trocknet. Sie bildet dann ein schnee-

Digitized by Google

Anzeiger.

Die Gebühren für die Zeile oder deren Raum sind 2 Ngr. — Alle angezeigten Bücher sind durch **Leopold Voss** in **Leipzig** zu beziehen.

Verzeichniss
der neuesten chemischen und pharmaceutischen
Geräthschaften
mit Abbildungen,
welche in der Arznei-Waaren-Handlung
von
Wenzel Batka in Prag
zu haben sind.

gr. 8. geh. 6 gGr. (7½ Ngl.)

Es ist der Nummer 32 des pharmaceutischen Centralblattes ein (unvollkommener) Probedruck beigelegt worden, und ergeht an das betreffende Publicum höfliche Einladung, dem Unterzeichneten den Bedarf durch die zunächst gelegene Buchhandlung wissen zu lassen.

Joh. Ambr. Barth in Leipzig.

In **Baumgärtners** Buchhandlung zu **Leipzig** ist erschienen und in allen Buchhandlungen zu haben:

Leicht fassliche Anleitung
zur
Auffindung der Mineralgifte.

Ein Leitfaden bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen, zum Gebrauch für Aerzte und Apotheker, nebst einem Anhange über Prüfung des Weines, Essigs und Bieres, bearbeitet von **Dr. Wilibald Artus,** Professor an der Universität Jena. Mit einer Kupfertafel. Gr. 8. broch. Preis 1 Rthl. 10 Ngl (1 Thlr. 8 gGr.)

Ein Werk, in welchem ein so wichtiger Zweig der Chemie und gerichtlichen Medicin auf eine leicht fassliche und zugleich umfassende Weise nach dem allerneuesten Standpunkte behandelt worden ist, war bisher ein fühlbarer Mangel der medicinisch und pharmaceutisch-chemischen Literatur. Da das Werk aus der Feder eines durch seine Schriften rühmlichst bekannten Mannes geflossen ist, so hält die Verlagshandlung alle weiteren Anpreisungen für überflüssig.

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Hirschfeld.**

Digitized by Google

Pharmaceutisches Central Blatt.

27. Septbr. 1843. № 43.

Redaction: *Dr.* A. Weinlig.

INHALT. Ueber das Reductionsvermögen der schwefligen Säure auf einige Metalloxyde, von A. Vogel sen. — Ueber das Atomgewicht des Calciums, von Berzelius. — Verhalten des Albumins zu Schwefelsäure, Salpetersäure und Salzsäure, nach Hruschauer. — Dr. R. D. Thomson, über die Zusammensetzung des Dammarharzes. — Ueber Darstellung der Chromsäure und ihre Verbindung mit Schwefelsäure, von Schrötter.

KL. MITTH. Anwendungsart des *Ol. Jecoris.* — Darstellung reiner Zirkonerde. — Spec. Gew. des Birkenöldampfes.

Ueber das Reductionsvermögen der schwefligen Säure auf einige Metalloxyde, von A. Vogel sen.

Das Verhalten der schwefligen Säure zu den Metalloxyden lässt sich aus einem dreifachen Gesichtspunkte betrachten, und hinsichtlich der Veränderungen, welche diese Oxyde von der genannten Säure erleiden, können dieselben in drei Classen eingetheilt werden:

1) Oxyde, welche von der schwefligen Säure gänzlich reducirt und zu einem rein metallischen Zustande zurückgeführt werden; Quecksilberoxyd.

2) Oxyde, welche nur zum Theil, d. h. bis zu einer niedern Stufe der Oxydation reducirt werden; Silberoxyd, Kupferoxyd.

3) Oxyde, welche von der schwefligen Säure nicht afficirt werden und durch dieselbe keine Veränderung, nämlich keinen Verlust an Sauerstoff erleiden; Zink-, Antimon-, Uran-, Eisenoxyd.

Quecksilberoxyd. Wird fein geriebenes rothes Quecksilberoxyd in concentrirte reine schweflige Säure getragen und damit in einer Flasche verschlossen, so verschwindet unter Freiwerden von Wärme die rothe Farbe des Oxyds und es bildet sich ein weisses Pulver, welches sich allmälig zu Boden setzt. Wird die Flüssigkeit nach mehreren Minuten von dem weissen Pulver abfiltrirt, so entsteht darin durch Kali ein schwarzer und durch Kochsalz ein weisser Niederschlag, weshalb hier allerdings bei dem ersten Einwirken der

Digitized by Google

schwefligen Säure etwas schwefelsaures Oxydul gebildet war; auch verhielt sich das weisse abgeschiedene Pulver grösstentheils wie basisch-schwefelsaures Quecksilberoxydul. Nach Zusatz einer grössern Quantität schwefliger Säure war die weisse Farbe des Pulvers etwas ins Graue übergegangen. Die von dem grauen Bodensatze abfiltrirte Flüssigkeit war sauer und enthielt freie schweflige Säure. Ausserdem wurde in der Flüssigkeit durch hydrothionsaures Ammoniak Quecksilber angezeigt, welches sich darin nun als schwefelsaures Oxyd und nicht mehr als Oxydul befand, denn die Flüssigkeit wurde durch Kochsalz nicht mehr getrübt.

Als die noch freie schweflige Säure enthaltende Flüssigkeit etwas erwärmt wurde, setzte sich ein graues, metallisch glänzendes Pulver ab und der Geruch der schwefligen Säure war nunmehr gänzlich verschwunden. Auch ohne Erwärmen setzt sich in der noch freie schweflige Säure enthaltenden Flüssigkeit nach einigen Tagen metallisches Quecksilber ab. Die von dem schwarzen Bodensatze abgegossene Flüssigkeit, welche keine schweflige Säure mehr enthielt, trübte sich beim fernern Abrauchen nicht mehr. Als sie aber, mit einer neuen Menge schwefliger Säure versetzt, noch einmal erwärmt wurde, fiel das noch darin enthaltene Quecksilber schnell zu Boden und die vom grauen glänzenden Bodensatze abgegossene Flüssigkeit verhielt sich nun wie reine Schwefelsäure, ohne wahrnehmbare Spuren von Quecksilber.

Sehr auffallend ist die Veränderung, welche das rothe Quecksilberoxyd erleidet, wenn es mit schwefliger Säure übergossen und sogleich damit bis zum Kochen erhitzt wird; die ganze Menge des Oxyds wird dadurch sogleich in laufendes Quecksilber verwandelt und die nach dem Aufkochen filtrirte Flüssigkeit enthält kein Quecksilber mehr.

Quecksilberoxydsalze. Eine Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd, mit schwefliger Säure versetzt, wird milchig, und es bildet sich ein weisser Niederschlag, welcher sich als schwefelsaures Oxydul verhält und durch Alkalien schwarz wird; durch einen grössern Zusatz von schwefliger Säure geht er aber allmälig ins Graue über. Nach 24 Stunden lag fein zertheiltes metallisches Quecksilber zu Boden, aber in der sich über demselben befindenden Flüssigkeit war noch Quecksilber aufgelöst, obgleich ein Ueberschuss von schwefliger Säure vorhanden war. Durch Aufkochen trübte sich die klare Flüssigkeit aufs Neue und es setzte sich die ganze darin enthaltende Menge Quecksilber im metallischen Zustande ab.

Sobald das salpetersaure Quecksilberoxyd mit schwefliger Säure versetzt und der entstandene weisse Niederschlag durch einen Ueberschuss von Säure wieder verschwunden ist, so wird es, obgleich das Quecksilber noch nicht reducirt, durch Alkalien nicht mehr niedergeschlagen, ein Hinderniss, welches freilich durch einige andere Säuren auch noch hervorgebracht wird.

Salpetersaures Quecksilberoxydul. Wenn das salpetersaure Quecksilberoxyd durch schweflige Säure anfangs milchig und nicht sogleich reducirt, sondern zuerst zum Theil in schwefelsaures

Digitized by Google

Oxydulsalz zurückgeführt wird, so entsteht natürlich in der Auflösung des salpetersauren Oxydulsalzes durch schweflige Säure sogleich ein schwarzgrauer Niederschlag. Es ist indessen selbst nach einigen Tagen noch nicht alles Quecksilber ausgefällt, obgleich sich ein Ueberschuss von schwefliger Säure in der Flüssigkeit befand. Durch ein gelindes Aufkochen konnten aber leicht die letzten Spuren von Quecksilber aus der Flüssigkeit reducirt werden.

Sublimat. Eine concentrirte Auflösung von Sublimat in Wasser, mit ihrem doppelten Volumen schwefliger Säure vermengt, bleibt bei der gewöhnlichen Temperatur eine Zeit lang klar und fängt erst am andern Tage an, sich schwach zu trüben, und einen weissen Bodensatz fallen zu lassen. So wie aber die gemengte Flüssigkeit bis zum Kochen erhitzt wird, so trübt sie sich bedeutend, wird ganz milchig, und es setzt sich ein weisser Niederschlag in grosser Menge zu Boden. Dieser Niederschlag wurde mit Wasser so lange gewaschen, bis sich kein Quecksilber mehr in der abgegossenen Flüssigkeit befand, und getrocknet. Derselbe wird durch Kalkwasser und Ammoniak schwarz, indem er ihnen Chlorwasserstoffsäure, aber keine Schwefelsäure ertheilt, ist vollkommen sublimirbar und verhält sich wie Calomel ohne Beimischung eines schwefelsauren Salzes.

Die durch Aufkochen des Sublimats mit schwefliger Säure entstandene, vom Calomel abfiltrirte Flüssigkeit enthielt noch Sublimat, obgleich ein Ueberschuss von schwefliger Säure vorhanden war. Durch einen neuen Zusatz von schwefliger Säure und wiederholtes Aufkochen gelangte man endlich dahin, alles Quecksilber als Calomel abzuscheiden. Die vom letzten Bodensatze abgegossene Flüssigkeit liess beim Abdampfen keinen Sublimat mehr zurück, sondern nur Schwefelsäure.

Wenn man eine concentrirte Sublimatauflösung mit ihrem doppelten Volumen schwefliger Säure vermengt, so bringen die Alkalien, der Flüssigkeit im Ueberschusse hinzugesetzt, keinen Niederschlag mehr in derselben hervor; alles Quecksilber befindet sich in der nun sehr alkalischen Flüssigkeit aufgelöst. Eben so wird eine mit concentrirter Essigsäure vermengte Sublimatauflösung durch einen Ueberschuss von kaustischem Kali nicht mehr gelb niedergeschlagen, sondern es entsteht nur allmälig eine weisse Trübung und in der filtrirten alkalischen Flüssigkeit befindet sich ebenfalls Quecksilberoxyd aufgelöst. Auch hat Mialhe ganz neuerlich gezeigt, dass eine mit Cyanwasserstoffsäure versetzte Sublimatauflösung durch Alkalien nicht mehr verändert wird, Umstände, welche bei toxikologischen Untersuchungen wohl zu berücksichtigen sein dürften.

Calomel. Wird fein geriebener Calomel mit schwefliger Säure in eier Flasche geschüttelt, so nimmt er nach einiger Zeit eine hellgraue Farbe an, indessen ist die Wirkung von Seiten der schwefligen Säure doch nicht so bedeutend, dass man hätte in dem Calomel Quecksilberkügelchen wahrnehmen können. Sobald man aber die schweflige Säure mit dem Calomel bis zum Kochen erhitzt, so wird er tief dunkelgrau, fast schwarz, und die davon abgegossene Flüssigkeit enthält ausser der Schwefelsäure auch Chlorwasserstoffsäure. Der schwarz-

Digitized by Google

graue Bodensatz wurde noch dreimal mit einer neuen Menge schwefliger Säure gekocht, und in jeder der abgegossenen Flüssigkeiten befand sich freie Chlorwasserstoffsäure. In dem langsam getrockneten schwarzen Bodensatze liessen sich indessen selbst mit bewaffnetem Auge keine Quecksilberkügelchen wahrnehmen. Beim Erhitzen in einer Glasröhre sublimirte sich Calomel nebst einer geringen Menge metallischen Quecksilbers, weshalb man diesen schwarzen Rückstand nicht als ein einfaches Gemenge aus Calomel und Quecksilber, sondern als basisches Quecksilberchlorür betrachten möchte.

Turpethum minerale. Das gelbe, gut gewaschene und trockene basisch-schwefelsaure Quecksilberoxyd wurde in einer Flasche mit schwefliger Säure geschüttelt. Es löste sich grösstentheils darin auf und die Flüssigkeit wurde milchig. Sobald dieselbe aber bis zum Kochpunkte erhoben wurde, trübte sie sich stärker; das in derselben schwebende weisse Pulver (schwefelsaures Oxydul) wurde grau und legte sich schnell zu Boden; es verhielt sich ganz wie metallisches Quecksilber*. Die von dem metallischen Bodensatze abgegossene Flüssigkeit hinterliess beim Abrauchen nur concentrirte Schwefelsäure, ohne eine Spur von Quecksilber.

Silberoxyd. Das noch feuchte, aus salpetersaurem Silber durch Kalkwasser gefällte Oxyd konnte durch schweflige Säure nur zum Theil reducirt werden, obgleich die Säure damit eine Zeit lang erwärmt wurde. In der vom Bodensatze abgegossenen Flüssigkeit war, des Ueberschusses von schwefliger Säure ungeachtet, schwefelsaures Silber enthalten.

Wird eine Auflösung von salpetersaurem Silber mit schwefliger Säure vermengt, so entsteht sogleich ein weisser Niederschlag, welcher beim Aufkochen der Flüssigkeit grau wird und sich schnell zu Boden senkt. Die dadurch klar gewordene Flüssigkeit wurde nach dem Abkühlen wieder milchig. In der abgegossenen klaren Flüssigkeit war noch salpetersaures Silber enthalten; auch trübte sie sich von Neuem durch die noch vorhandene überschüssige schweflige Säure.

Wenn man eine Auflösung von salpetersaurem Silber, welche mit schwefliger Säure vermengt ist, in einer verschlossenen Flasche drei Tage stehen lässt, so wird die Flüssigkeit vollkommen klar, obgleich sie einen Ueberschuss von schwefliger Säure enthält. Beim Aufkochen derselben setzt sich noch Silber ab; in dem weiter abgerauchten Rückstande befand sich noch Silber in Auflösung. Es ist demnach sehr schwierig, selbst bei erhöhter Temperatur, das Silber aus dem salpetersauren Silber gänzlich zur metallischen Form zu reduciren. Ausserdem ist das graue Pulver von metallischem Silber fast immer von etwas Schwefelsilber begleitet, weshalb die Art, das Silber durch schweflige Säure aus dem salpetersauren Salze zu reduciren, zur Dar-

* Enthält aber der Turpeth nur eine geringe Menge von Oxydulsalz, so entsteht bei der ersten Berührung mit schwefliger Säure sogleich ein schwarzer Niederschlag.

Digitized by Google

stellung des feinen Silbers nicht zu empfehlen ist, indem sie der Reduction vermittelst schwefelsauren Eisenoxyduls sehr nachsteht.

Das Chlorsilber lässt sich durch schweflige Säure nicht reduciren; es nahm wohl durch Erwärmen mit schwefliger Säure eine hellgraue Farbe an, aber eine eigentliche Reduction hat man nicht wahrnehmen können.

Zinkoxyd, Antimonoxyd und Uranoxyd. Die Zinkblumen lassen sich durch schweflige Säure, selbst bei erhöhter Temperatur, nicht reduciren; sie lösen sich gänzlich in der Säure auf und der abgerauchte Rückstand, welcher sich in perlmutterartigen Schuppen darstellt, besteht grösstentheils aus schwefligsaurem Zinkoxyd mit etwas schwefelsaurem Zink.

Eben so wie das Zinkoxyd widerstehen auch das Antimonoxyd und das Uranoxyd der schwefligen Säure, nicht die leiseste Reduction der Oxyde liess sich wahrnehmen. In der sauren Flüssigkeit befand sich nur wenig Antimonoxyd aufgelöst, aber das Uranoxyd hatte sich gänzlich zu schwefligsaurem Uranoxyd umgebildet.

Kupferoxyd. Wenn man das geglühte schwarze Kupferoxyd mit schwefliger Säure übergiesst, so geht die Reduction zum Oxydul nur sehr langsam von Statten, indessen bildet sich doch nach 24 St. so viel Oxydulsalz in der Flüssigkeit, dass das Kali einen gelben N. darin hervorbringt; wird aber das schwarze Kupferoxyd mit der schwefligen Säure eine Zeit lang gekocht, so verändert es sich in ein braunrothes Pulver von Kupferoxydul.

Dass die Auflösung des schwefelsauren Kupfers, mit schwefliger Säure geschüttelt, z. Th. in Oxydulsalz übergeht, war dem Verf. wohl bekannt; die reducirende Wirkung der schwefligen Säure ist aber viel auffallender auf eine Auflösung von essigsaurem Kupfer. Wird nämlich letztere mit ihrem gleichen Volumen schwefliger Säure vermengt, so nimmt sie sogleich eine smaragdgrüne Farbe an, und bei einem Ueberschusse von schwefliger Säure bringt das Kali in der Auflösung einen gelben Niederschlag hervor. So wie aber die klare Flüssigkeit bis zum Kochen erwärmt wird, so trübt sie sich und ein grosser Theil des Kupfers wird als braunrothes Kupferoxydul abgeschieden.

Wenn man zu einer concentrirten Auflösung von essigsaurem Kupfer tropfenweise und unter Umschütteln schweflige Säure, aber nicht im Ueberschusse hinzusetzt, so wird die blaue Flüssigkeit grün und es bildet sich ein gelber Niederschlag, welcher sich auf Zusatz von mehr schwefliger Säure wieder auflöst. Dieser gelbe Niederschlag verhielt sich bei näherer Untersuchung wie Kupferoxydulhydrat.

Eisenoxyd. Das rothe geglühte Eisenoxyd lässt sich durch schweflige Säure nicht auf einen niedern Zustand der Oxydation zurückführen, was indessen mit den Eisenoxydsalzen sehr leicht von Statten geht; namentlich wird das essigsaure Eisenoxyd, wenn man es eine Zeit lang mit schwefliger Säure schüttelt oder damit erwärmt, gänzlich in Oxydulsalz umgewandelt.

Molybdänsäure. Die geglühte Molybdänsäure, so wie das in der Natur vorkommende molybdänsaure Blei, werden durch schweflige

Digitized by Google

Säure nicht merklich reducirt; nur wenn man das fein gepulverte molybdänsaure Blei mit schwefliger Säure bis zur Trockne abdampft, so zeigen sich einige indigoblaue Puncte, was aber wohl von der aus der schwefligen Säure entstandenen Schwefelsäure herrühren mag, welche bekanntlich bei erhöhter Temperatur die Molybdänsäure reducirt.

Vermengt man aber eine Auflösung von basisch-molybdänsaurem Kali mit einem Ueberschusse von schwefliger Säure, so nimmt die Flüssigkeit nach Verlauf von 24 Stunden eine blaue Farbe an. Wird indessen eine Auflösung von basisch-molybdänsaurem Kali mit einem Ueberschusse von schwefliger Säure bis zum Kochen erhitzt, so wird die Flüssigkeit indigoblau. Die auf diese Weise entstandene blaue Molybdänsäure wird durch einen Zusatz von salpetriger Säure wieder auf die vollkommen farblose Molybdänsäure zurückgeführt. *(Journ. für prakt. Chem. XXIX. pag. 273—282.)*

Ueber das Atomgewicht des Calciums, von Berzelius.

Bekanntlich haben die Versuche von Dumas, so wie von Erdmann und Marchand auf ein Atomgewicht für Calcium = 250 geführt. Berzelius giebt selbst zu, dass aus seinen früheren Bestimmungen nur in Folge eines Schreibfehlers 256,02 abgeleitet worden sei, da eigentlich 254,56 daraus folge; er habe übrigens die damaligen Analysen selbst nicht hinreichend vollkommen genannt. Dagegen hätten jene Gegner nichts über die Art der Darstellung der von ihnen angewendeten Kalkerde gesagt und es finde daher die Vermuthung Statt, dass sie, wie alle ohne besondere Vorsichtsangabe dargestellte Kalkerde, Magnesia enthalten habe. Um eine magnesiafreie Chlorcalciumlösung zu bekommen, müsse man sie mit etwas Kalkmilch kochen. Aus der filtrirten alkalischen Lösung soll man dann durch Ammoniaksesquicarbonat im Ueberschusse den kohlensauren Kalk fällen, durch öfteres Umrühren mit Wasser und Absetzenlassen auswaschen, bis das Waschwasser chlorfrei ist, dann aufs Filtrum bringen, bei 80° 24 St. lang trocknen und hierauf in einem $^3/_4$″ weiten Rohre im Oelbade 1 Stunde lang auf 180—185° erhitzen.

Berzelius fand indessen bald, dass man durch blosses Glühen dieses kohlensauren Kalks das Atomgewicht nicht bestimmen kann, denn einestheils weichen die Gewichtsverluste zu sehr von einander ab, und zweitens findet sich bei Anstellung des Versuchs in einer kleinen Retorte, dass sich Wasserdämpfe entwickeln. Der krystallinische Niederschlag von kohlensaurem Kalk hatte also etwas Mutterlauge eingeschlossen und eine nähere Prüfung zeigte auch alsbald, dass er trotz des Auswaschens noch Chlor enthielt.

Löst man den kohlensauren Kalk in Salpetersäure und fällt ihn aus dieser Lösung durch kohlensaures Ammoniak, so giebt der Niederschlag zwar auch keine constanten Glühverluste, aber die zurückgehaltene Salpetersäure wird doch völlig zerstört und man kann so

Digitized by Google

eine reine Kalkerde erhalten, durch deren Sättigung mit Schwefelsäure sich dann das Atomgewicht bestimmen lässt. Die Schwierigkeiten dieses Verfahrens suchte B. auf folgende Art zu beseitigen: Der Kalk wurde besonders für jede Probe in einem kleineren Platintiegel gebrannt und in einem Exsiccator erkalten gelassen. Der Kalk ist nach dem Brennen in einen Klumpen zusammengebacken, der mit Leichtigkeit ganz herausfällt. Er wurde sogleich nach dem Oeffnen des Tiegels in einen grösseren, der auf der Wage im Gleichgewicht stand, gebracht, derselbe sofort mit seinem Deckel bedeckt und der Kalk gewogen. Ein ähnlicher Klumpen, welcher 3 Grammen wog und 24 Stunden lang auf der Wage in dem bedeckten Tiegel liegen gelassen war, hatte nahe 2 Centigrammen an Gewicht zugenommen. Es konnte also während der wenigen Minuten, die zur Wägung erforderlich waren, keine bemerkenswerthe Gewichts-Vermehrung der Erde entstehen. Nachher wurde der Tiegel offen in einen Brunner'schen Exsiccator gestellt, welcher Kalkwasser anstatt Schwefelsäure enthielt, und an einem warmen Orte gelassen, wobei die Kalkerde allmälig Wassergas condensirte, und der Klumpen zu einem feinen Mehl von Hydrat zerfiel, welches sich ohne alle Erhitzung mit Wasser vermischen liess. Wird dieses nicht beachtet, und lässt die mit Wasser angeführte Kalkerde beim Umrühren mit einem Glasstabe in Wasser kleine Klumpen erkennen, so werden diese nicht von der Säure gesättigt, einen wie grossen Ueberschuss man auch von dieser anwendet, so dass, wenn man den geglühten Gyps mit Wasser übergiesst, und damit umrührt, die Flüssigkeit alkalisch reagirt. Zur Sättigung der Kalkerde wandte B. eine in Ueberschuss abgewogene Menge destillirter Schwefelsäure an, die mit ihrem doppelten Volum Wassers verdünnt und wieder abgekühlt war, ehe sie auf den Kalk, der mit so vielem Wasser angeführt war, als der Tiegel gestattete, gegossen wurde. Bei der Vereinigung der Säure mit Erde entwickelte sich eine sehr unbedeutende Wärme u. natürlicherweise keine Spur von etwas Gasförmigem. Die angewandte Säure liess bei der Verdunstung von 20 Grammen einen Rückstand, der geglüht 1 Milligramm wog, und welcher bei der Berechnung verhältnissmässig von der angewandten Quantität der Säure abgezogen wurde. Die Verdunstung geschah an einem beständig warmen Orte und erforderte 24 bis 36 Stunden. Darauf wurde der Ueberschuss an Schwefelsäure über einer Spirituslampe abgeraucht, anfangs in gelinder Hitze und nach Beendigung des Rauchens im Glühen. Dabei verwandelt sich ein Theil des schwefelsauren Kalks in Bisulfat, eine Verbindung, die nicht im wasserhaltigen Zustande existirt, und welche sehr langsam zersetzt wird. Wird der Gyps nach nicht hinreichendem Glühen mit Wasser behandelt, so röthet dieses nachher Lakmuspapier. Der Tiegel wurde in völligem Glühen erhalten, bis kein Geruch mehr bemerkt wurde, dann in einem Exsiccator erkalten gelassen, gewogen, aufs Neue geglüht und das Gewicht nicht eher aufgezeichnet, als bis sich dasselbe nicht mehr vermindert zeigte. Gewöhnlich wurde dieses dadurch controlirt, dass der Tiegel in einen noch grösseren eingesetzt und zwischen Kohlen

Digitized by Google

geglüht wurde, wobei jedoch das Gewicht unverändert blieb. Bei einem Versuche wurde die Hitze in Folge eines auf den Ofen gesetzten Doms stärker, wie gewöhnlich, so dass die Probe mehrere Centigramme an Gewicht verloren hatte. Als dann der Gyps mit Wasser befeuchtet wurde, entwickelte sich auf Zusatz von etwas Schwefelsäure der Geruch nach Schwefelwasserstoff, der während der Verdunstung lange fortdauerte. Nach dem Glühen in gewöhnlicher Hitze bekam die Masse ihr richtiges Gewicht wieder. Diess beweist, dass der Gyps in einer zu hohen Temperatur durch das eindringende Kohlenoxydgas zu Schwefelcalcium reducirt wird.

Die angestellten 5 Versuche gaben folgende Resultate:

	I.	II.	III.	IV.	V.
Schwefelsaurer Kalk	4,37200	6,0750	9,4520	7,3695	8,3910
Kaustischer Kalk	1,80425	2,5040	3,9000	3,0425	3,4590
Vermehrung des Gewichts	2,56775	3,5710	5,5520	4,3270	4,9320
Rückstand der Schwefels.	0,00040	0,0005	0,0006	0,0005	0,0006
Schwefelsäure	2,56735	3,5705	5,5514	4,3265	4,9314
Atomgewicht d. Kalkerde	352,203	351,47	352,08	352,43	351,529

Die Mittelzahl dieser 5 Versuche ist = 351,9424, was wohl zu 351,9 genommen werden kann. Das Calcium hat dann 251,9 Atomgewicht.

Als man kaustische Kalkerde aus dem kohlensauren Kalke, der aus Chlorcalcium bereitet worden war, anwandte, erhielt man das Atomgewicht der Kalkerde bei einem Versuche = 353,69 und bei einem anderen 353,56, weil die Salzsäure, welche dabei durch die Schwefelsäure ausgetrieben wird, mit dem Gewichte des Chlors das Gewicht der zu dem Versuche angewandten Kalkerde vermindert, aber durch Schwefelsäure ersetzt wird.

Werden die Gewichte und die abgewogenen Quantitäten auf den luftleeren Raum reducirt, so wird das Atomgewicht ein wenig schwerer. Aber ist die Mittelzahl nicht die, welche sich der richtigen am meisten nähert, was leicht möglich ist, so kann eine solche Correction dasselbe eben so leicht davon entfernen, als der richtigen Zahl näher bringen. So lange Beobachtungsfehler grösser sind, als eine solche Correction, heisst ihre Anwendung Mücken abseihen und Kameele verschlucken. — Die Kalkerde würde also aus 71,6 C und 28,4 O bestehen. *(Ann. der Chem. und Pharm. XLVI. p. 241—249.)*

Verhalten des Albumins zu Schwefelsäure, Salpetersäure und Salzsäure, nach Hruschauer.

Verhalten zu Schwefelsäure. Wird Hühnereiweiss mit wenig reinem Wasser vermischt, und hierauf unter fortwährendem Um-

Digitized by Google

rühren, verdünnte Schwefelsäure in geringer Menge zugesetzt, so scheidet sich die, das Eiweiss einschliessende *Tela cellulosa* ab, welche durch Filtriren getrennt, eine vollkommen klare Lösung des Eiweisses im Wasser zurücklässt. Versetzt man diese Lösung in kleinen Quantitäten mit Schwefelsäure von verschiedener Concentration, so bemerkt man, dass Schwefelsäurehydrat ($SO_3 + Aq.$) sogleich eine Ausscheidung in Gestalt einer weissen flockigen Masse hervorbringt. So wie aber das Eiweiss mit einer grössern Menge (2 Volumen) Wasser vermischt wird, so entsteht bei Zusatz von Säure, die man mit 4 Volumen Wasser verdünnt hat, und die bereits vollständig erkaltet ist, erst nach längerer Zeit ein weisser flockiger Niederschlag. Es wurde nun eine grössere Menge Eiweiss von Hühnern mit Wasser verdünnt, und nachdem auf die oben angegebene Weise die *Tela cellulosa* abgeschieden war, die klare Flüssigkeit in einem Cylinderglase mit verdünnter Schwefelsäure im Ueberschusse vermischt, und so nach längerem Stehenlassen zum Gerinnen gebracht. Die erhaltene weisse flockige Masse, welche sich in der Ruhe vollständig aus der Flüssigkeit absetzte, wurde nun anhaltend mit destillirtem Wasser ausgesüsst, und die über dem Niederschlage stehende klare Flüssigkeit jedesmal mit der Pipette abgezogen. Die saure Reaction der Aussüsswässer verminderte sich allmälig, auch liessen dieselben auf einem Platinbleche sehr wenig Rückstand. Nach sechs Wochen endlich, nachdem täglich 2mal das Wasser über dem Niederschlag erneuert worden war, zeigte dieses weiter keine Spur von Säure, und liess auch beim Verdunsten keinen Rückstand auf dem Platinbleche zurück. Der vollkommen weisse Niederschlag wurde nun mit Alkohol und hierauf mit Aether bei gewöhnlicher Temperatur so lange behandelt, bis diese nichts mehr aus demselben aufnahmen; der Rückstand bei 100° getrocknet, lieferte eine gelbliche, harte, etwas durchscheinende Masse, die sehr zähe, und schwer zu pulvern war, gepulvert und bei 130° getrocknet, eine strohgelbe Farbe annahm.

Im Blutwasser, welches zum Behufe der Ausscheidung des Eiweissstoffes mit Schwefelsäure vermischt wurde, konnte eine schnelle Ausscheidung nur dann erzielt werden, wenn die Säure im concentrirtem Zustande oder nur mit sehr wenig Wasser verdünnt, zugemischt ward. Verdünnte Säure brachte auch beim längeren Stehen keine Ausscheidung hervor.

Das mittels verdünnter Schwefelsäure aus wässrigem Eiweisse von Hühnern gefällte, und auf die oben angegebene Weise mit Wasser, Alkohol und Aether behandelte Coagulum wurde nun vorerst mit Reagentien auf seinen Gehalt an Schwefelsäure untersucht. Eine kleine Menge wurde mit einer wässrigen Lösung von Aetzkali in einer Porcellanschale übergossen und zur Trockene abgeraucht, hierauf wohl bedeckt so lange erhitzt, bis alles in eine graue Masse verwandelt war, diese mit sehr verdünnter Salzsäure übergossen und die Flüssigkeit mit Chlorbaryum geprüft; die sich hierbei zeigende weisse Trübung war in Salpetersäure löslich. Etwas des zu untersuchenden Stoffes wurde durch Kochen in verdünnter Aetzkalilauge aufgelöst; die

Digitized by Google

filtrirte Lösung mit Chlorbaryum versetzt; es entstand gleichfalls eine weisse Trübung, die aber in Salpetersäure löslich war. Ein schwaches Opalisiren der Flüssigkeit, welches auch nach Zusatz von überschüssiger Salpetersäure bleibt, und von einer Spur eines in selber unlöslichen weissen Pulvers herrührt, findet in den schwefelsauren Salzen (Gyps), welche das Eiweiss enthält, seine Erklärung.

Wurde das zu dieser Untersuchung dargestellte Albumin mit destillirtem Wasser ausgekocht, so zeigt dieses keine Spur von saurer Reaction; legt man aber das noch feuchte Albumin auf blaues Lakmuspapier, so wird dieses deutlich geröthet. Es findet also in dieser Beziehung beim Albumin ein ähnliches Verhalten, wie beim Casein Statt, womit auch die von Bird gemachte Erfahrung übereinstimmt, dass kohlensaure Alkalien mehr als andere Salze vom Albumin aufzulösen, im Stande sind, und dass kohlensaures Natron zu Blutwasser gemischt, und damit gekocht, sobald das Kochen beginnt, kohlensaures Gas liefert, welches durch das Albumin ausgetrieben wird.

Die Analyse der untersuchten Substanz ergab ebenfalls, dass sie unverändertes Albumin sei, also keine chemische Verbindung von Albumin mit Schwefelsäure existirt; die Schwefelsäure coagulirt nur das Eiweiss durch Erhitzung oder Wasserentziehung und wird dann vom Coagulo mechanisch eingeschlossen.

C	54,33	54,67	54,58
H	7,72	7,35	7,74
N	15,83	15,83	15,83
O	22,42		

Salpetersäure giebt in wässrigen Eiweisslösungen einen weissen, bei längerem Auswaschen mit Wasser kleisterartig werdenden, in Wasser ziemlich löslichen, und aus dieser Lösung durch Salpetersäure wieder in gelblichen Flocken fällbaren Niederschlag, der sich auch in Essigsäure vollkommen auflöst. Enthält das über dem Niederschlage stehende Wasser nur wenig Salpetersäure, so tritt bald Zersetzung unter Schimmelbildung ein.

Salzsäure fällt verdünntes Eiweiss ebenfalls weiss; der Niederschlag löst sich beim Auswaschen vollständig in Wasser und die über dem Niederschlage stehende saure Flüssigkeit geht bald in Zersetzung über.

Salpetersäure und Salzsäure verändern also das Eiweiss völlig und sind in ihrer Einwirkung mit der Schwefelsäure nicht zu vergleichen. *(Annal. der Chem. und Pharm. XLVI. p. 348—352.)*

Dr. R. D. Thomson, über die Zusammensetzung des Dammarharzes.

Die folgenden Untersuchungen beziehen sich auf das neuseeländische Dammarharz von der Cowdiefichte (*Dammara australis*), während das frühere von Leganu und Brandes untersuchte Dammar-

Digitized by Google

harz von *Dammara orientalis* kam. Beide Bäume finden sich in schönen Exemplaren im botanischen Garten zu Glasgow, und beide zeigen deutliche Spuren harziger Ausschwitzung. Das untersuchte Dammarharz bildet unregelmässige, grosse, im ganz frischen Zustande durchsichtige, durch den Seetransport in Folge der Feuchtigkeit etwas opalescirend werdende Stücke von gelblicher Farbe, ist leicht schmelzbar unter terpentinartigem Geruche, giebt mit heissem absolutem Alkohol und mit Terpentinöl gute Firnisse, löst sich nur zum Theil in Alkohol, vollständig in Schwefelsäure. Durch Kochen mit Alkohol wird es in zwei Harze zerlegt, ein negatives, mit saurer Reaction auflösliches, durch Metallsalze, aber nicht durch Ammoniak fällbares, im durch Wasser frisch gefällten Zustande in Ammoniak lösliches, die Dammarsäure — und ein indifferentes, unlösliches, Dammaran*. Das unzerlegte bei 100° getrocknete Dammarharz besteht aus:

			bei 175°			
C	74,30	75,46	75,46	40	3000,0	75,23
H	10,28	9,85	9,76	62	387,5	9,73
O	15,42	14,69	14,78	6	600,0	15,04
					3987,5	100,00

Das Hydrat der Dammarsäure, durch Wasser aus der heissen alkoholischen Lösung gefällt und bei 100° getrocknet, enthält:

C	72,69	40	73,39
H	9,31	62	9,47
O	18,00	7	17,14

Bei freiwilliger Verdunstung der alkoholischen Lösung schiesst die Dammarsäure in krystallinischen Körnern an. Durch Fällung einer alkoholischen Dammarsäurelösung mit alkoholischer und etwas ammoniakhaltiger salpetersaurer Silberlösung erhielt man ein Silbersalz, welches nach gutem Auswaschen und Trocknen bestand aus:

C	64,78	80	65,45
H	4,01	120	9,11
O	11,61	12	11,72
Ag O	14,60	1	14,75

Das Salz ist also ein Bidammarat und die wasserfreie Säure besteht aus:

C	75,85	40 =	3000,0	75,47
H	10,56	60 =	375,0	9,43
O	13,59	6 =	600,0	15,09
			3975,0	100,00

Das in gewöhnlichem Alkohol unlösliche, weisse, pulvrige Dammaran, welches aber mit absolutem Alkohol und Terpentinöl Firnisse giebt, hat die Zusammensetzung des unzerlegten Harzes; es enthielt

* Nicht zu verwechseln mit dem Dammarin von Lacanu und Brandes.

Digitized by Google

nämlich 75,02 C, 9,6 H, 15,38 O. Bei längerem Erwärmen an der Luft verändert es seine Zusammensetzung, indem es Sauerstoff absorbirt; es bestand dann aus:

	Bei 160° nach 3 Tagen;	bei 175° n. 4 Tagen.
C	72,56	69,25
H	9,74	10,32
O	17,70	20,43

Dammarol. Schmilzt man Dammarharz bei vorsichtig regulirter Temperatur in einem Destillationsapparate, so geht ein gelblich gefärbtes, auf Wasser schwimmendes Oel über, welches erst weit über 100° kocht und bei 160° entwässert werden kann. Ausser diesem Dammarol und Wasser erscheinen keine andern Producte. In der That gab auch eine Analyse des Dammarols 82,22 C und 11,14 H, was so ziemlich der Formel $C_{40} H_{56} O_3$ d. h. $C_{40} H_{62} O_6 - 3 H_2O$ entspricht.

Dammaron. Erhitzt man ein fein pulverisirtes Gemenge von Dammarharz mit seinem 5—6fachen Gewichte von Aetzkalk in einem geeigneten Apparate, so condensirt sich in der Vorlage erst ein ätherisch riechendes Wasser und dann ein auf dem Wasser schwimmendes gelbes Oel. In der Hitze geht das Wasser fort und es bleibt ein dunkles Oel zurück, welches man durch Rectification reinigen kann. Das rectificirte Oel ist bei gewöhnlicher Temperatur dicklich, in der Wärme äusserst flüssig, löslich in Alkohol, kocht bei 121° C und verbrennt mit rauchender Flamme. Die Analyse dieses Oels gab:

C	86,22	38 =	2850,0	85,64
H	11,53	60 =	375,0	11,27
O	2,25	1 =	100,0	3,09
			3325,0	100,00

Der Kalkrückstand in der Retorte hat viel Kohlensäure aufgenommen. Das Dammaron ist also $= C_{40} H_{62} O_6 - H_2O - 2 C O_2$, d. h. Damarharz, welches 2 Aeq. Kohlensäure und 1 Aeq. Wasser abgegeben hat. *(Lond. Edinb. and Dubl. phil. Magaz. 1843. August p. 81—89.)*

Ueber Darstellung der Chromsäure und ihre Verbindung mit Schwefelsäure, von Schroetter.

Die nach Fritzsche durch Schwefelsäure aus chroms. Kali abgeschiedene Chromsäure enthält bekanntlich noch Schwefelsäure und auch die nach Waringtons Abänderung dieser Methode gewonnene Säure ist noch nicht frei von Schwefelsäure und Kali. Auch durch Zersetzung des chroms. Bleioxyds mittels Schwefels. erhielt Fritzsche eine noch mit Schwefelsäure verunreinigte Chromsäure. Schroetter

Digitized by Google

zeigt, dass man auf letztere Weise in der That eine fast ganz reine Chromsäure gewinnen kann, und dass also Fritzsche recht hat, wenn er die Schwefelsäure in den erwähnten Fällen nur für mechanisch anhängend hält.

Uebergiesst man chromsaures Bleioxyd mit concentrirter Schwefelsäure, und zwar mit so viel, dass auf einen Theil des trocknen Salzes 2 Theile Säure kommen, und lässt den so gebildeten dünnen Brei einige Zeit, etwa 12 Stunden, stehen, so ist die Zerlegung des chromsauren Bleioxyds vollständig erfolgt; bei gelinder Erwärmung der Masse ist diess noch früher der Fall. Uebergiesst man dann den Brei mit Wasser, so scheidet sich das gebildete schwefelsaure Bleioxyd als vollkommen weisses Pulver ab, und kann leicht von der rothen Flüssigkeit, welche nun ein Gemenge von Chromsäure und Schwefelsäure ist, getrennt werden. Bei einiger Verdünnung kann diese Flüssigkeit, ohne dass man eine Zersetzung derselben zu befürchten hat, filtrirt werden, was aber der Leichtigkeit wegen, mit welcher sich das schwefelsaure Bleioxyd absetzt, zu thun nicht nothwendig ist. Die klare rothe Flüssigkeit wird nun abgedampft, was am besten, um allen Staub abzuhalten, in einer Retorte geschieht. Man erhält die Flüssigkeit im Kochen, bis sie zu stossen anfängt, und lässt sie dann erkalten, wobei sich ein grosser Theil der Chromsäure in den schönsten karmoisinrothen Krystallen abscheidet. Beim weiteren Abdampfen derselben und abermaligen Erkalten erhält man noch, aber bedeutend weniger, Chromsäure als das erste Mal. Hat aber die Flüssigkeit eine gewisse Concentration erreicht, nämlich ungefähr eine Dichte von 1,55, so scheidet sich fast alle Chromsäure aus. Es fand sich, dass 100 Theile dieser grünlich aussehenden Flüssigkeit nur 4,5 Theile Chromoxyd gaben, welches grösstentheils als Säure darin vorhanden war, von der sich bei längerem ruhigen Stehen in einem geschlossenen Gefässe noch der grösste Theil an den Wänden desselben in schönen rothen Krystallen absetzte. Spätere Versuche haben ferner gezeigt, dass bei Anwendung einer reinen, von Chlorverbindungen freien Schwefelsäure nur eine höchst unbedeutende Menge Chromsäure zu Oxyd reducirt wird.

Die auf diese Weise bereitete Säure enthält, nachdem sie auf Thonplatten getrocknet wurde, ausser 1,2 Proc. Schwefelsäure, keine andere Verunreinigung, ist also reiner als die auf irgend eine andere Art dargestellte. Es ist bisher nicht gelungen, ihr diesen geringen Gehalt von Schwefelsäure zu entziehen. Wenn man das chromsaure Bleioxyd, bevor es mit concentrirter Schwefelsäure behandelt wird, mit so viel Wasser übergiesst, dass dasselbe einen dünnen Brei bildet, so findet nur eine theilweise Zerlegung desselben Statt, man mag auch noch so viel Schwefelsäure hinzusetzen. Bei 1 Atom dieser Säure auf 1 Atom Bleisalz ist die Reaction unbedeutend, selbst wenn man bis zum Kochen erwärmt, nimmt man aber 7 Atome Säure auf 1 Atom Salz, das ist ungefähr 2 bis $2^1/_2$ Theile derselben, so scheidet sich fast augenblicklich ein schweres blassgelbes Pulver ab, welches wahrscheinlich nur ein Gemenge von schwefelsaurem und chrom-

Digitized by Google

saurem Bleioxyd ist. Es kann indess, selbst durch concentrirte Schwefelsäure, wenn diese auch damit gekocht wird, nicht weiter zerlegt werden, und auch die Zusammensetzung scheint stets dieselbe zu sein; denn es gab, obwohl von zwei verschiedenen Operationen herrührend:

1.	2.	
92,44	92,60	schwefelsaures Bleioxyd
7,56	7,40	chromsaures Bleioyd.

Man sieht hieraus, dass es nicht vortheilhaft wäre, die Zerlegung des Bleisalzes mit verdünnter Schwefelsäure zu bewerkstelligen, da man mehr Zeit hierzu bedarf und noch überdiess beiläufig 8 Procent Bleisalz verliert. Bemerkenswerth bleibt es jedoch immer, dass sowohl bei Anwendung concentrirter als verdünnter Schwefelsäure die Zerlegung erst recht rasch vorwärts schreitet, wenn hierzu eine weit grössere Menge dieser Säure angewendet wird, als zur Bildung des schwefelsauren Bleioxyds nothwendig ist. Wenn man das oben angeführte Verhalten näher beachtet, welches eine Flüssigkeit beim Abdampfen befolgt, die aus Schwefelsäure, Chromsäure und Wasser besteht, so muss man daraus schliessen, dass die Schwefelsäure bei einem gewissen Wassergehalte keine oder nur wenig Chromsäure zu lösen vermag. Diese schon an sich befremdende Erscheinung muss noch mehr auffallen, da sich eine bedeutende Menge Chromsäure in concentrirter Schwefelsäure lösen kann, indem sie damit, schon bei gewöhnlicher Temperatur eine schöne dunkelrothe Flüssigkeit bildet. Es folgt also hieraus, dass die Chromsäure nur in einer Schwefelsäure von gewisser Concentration unlöslich oder wenigstens nur sehr wenig löslich ist, dass diess aber sowohl bei einem grösseren, als auch bei einem geringeren Wassergehalte in reichlichem Maasse der Fall ist. Diess vorausgesetzt, muss auch concentrirte Schwefelsäure, in der eine hinreichende Menge Chromsäure aufgelöst wurde, beim Zusetzen einer grösseren Menge Wasser, den grössten Theil dieser Säure fahren lassen, beim Hinzufügen von einer noch grössern Menge W. aber muss sich alles wieder auflösen. Diess geschieht auch wirklich, denn setzt man zu einer solchen Lösung von Chroms. in Schwefels. nach und nach etwas W. hinzu, so schlägt sich plötzlich eine solche Menge Chroms. nieder, dass die Flüssigkeit davon anfangs ganz breiartig ist, bei Zusatz von mehr Wasser aber wird wieder alles gelöst. Dieses Verhalten der beiden Säuren in ihrer wässrigen Lösung macht eigentlich die obige Bereitung der Chromsäure möglich, denn würde sich diese in desto grösserer Menge in Schwefelsäure lösen, je concentrirter diese ist, so würde sie sich beim Abdampfen nicht abscheiden lassen, da die Hitze, bei welcher die Schwefelsäure weggetrieben werden könnte, auch schon die Chromsäure zerlegte.

Obwohl es keinem Zweifel unterliegt, dass die karmoisinrothen Krystalle der Chromsäure keine chemisch gebundene Schwefelsäure enthielten, so ist es doch sehr wahrscheinlich, dass es eine solche Verbindung giebt; diese ist aber dann nicht roth, sondern gelbbraun. Bringt man nämlich etwas Chromsäure in ganz bleifreie Schwefelsäure,

Digitized by Google

so löst sich dieselbe darin mit rother Farbe schon bei gewöhnlicher Temperatur; bringt man aber nach und nach mehr Chromsäure in diese Lösung, so nimmt dieselbe eine gelbbraune Farbe an, und nach mehreren Stunden hat sich ein eben so gefärbtes Sediment gebildet, während die darüber schwebende Flüssigkeit eine nur ganz unbedeutende Menge Chromsäure enthält. Dieser gelbbraune Niederschlag ist in concentrirter Schwefelsäure nicht weiter löslich; wird derselbe aber damit ungefähr bis 250° erwärmt, so löst er sich auf und scheidet sich beim Erkalten zum Theil wieder aus. Ein Tropfen Wasser auf denselben gebracht, scheidet augenblicklich rothe Chromsäure aus. Derselbe braune Körper bildet sich auch, wenn man wasserfreie Schwefelsäure mit Chromsäure zusammenbringt. Es ist zwar bisher nicht möglich gewesen, diesen Körper vollkommen zu isoliren; einige Analysen aber, welche unter abgeänderten Umständen angestellt wurden, haben gezeigt, dass derselbe höchst wahrscheinlich durch die Formel CrO_3, 3 SO_3 dargestellt werden könne, woraus folgt, dass sich die Chromsäure gegen die Schwefelsäure wie eine Basis verhält. (*Pogg. Annal. LIX. p.* 616—621.)

Kleinere Mittheilungen.

Anwendungsart des *Ol. Jecoris.* Urr empfiehlt statt des Oeles die gekochte Kabeljauleber selbst zu geben. Um das Austreten des Oeles beim Kochen zu verhindern, soll man die ganze Leber schnell in bei 104° siedendes Salzwasser tauchen, so dass das schnell coagulirende Albumin das Oel einschliesst. Die so gekochte Leber wird dann zerschnitten und mit Kartoffelbrei gemengt, auf diese Art soll man gar nichts von dem unangenehmen Geruche und Geschmack des Oeles bemerken. (*Pharm. Journ.* 1842. *Dec.*)

Darstellung reiner Zirkonerde. Wenn man gepulverten und geschlämmten Zirkon mit seinem 4fachen Gewichte kohlensaurem Natrons aufschliesst und die geschmolzene Masse mit Wasser auslaugt, so bleibt am Boden ein schweres sandartiges Pulver liegen. Dieses ist nach Scheerer eine krystallisirte Verbindung von Zirkonerde und Natron. Durch Schlämmen lässt sich dieselbe leicht isoliren. Zu lange auswaschen darf man sie aber nicht, da sie vom Wasser allmälig zersetzt wird. Uebergiesst man sie mit Salzsäure, so schwillt sie stark auf und erhitzt sich, verdünnt man dann mit Wasser und fällt die klare Flüssigkeit durch Ammoniak, so fällt reines schneeweisses Zirkonerdehydrat nieder. (*Pogg. Ann. LIX. p.* 481—482.)

Spec. Gew. des Birkenöldampfes, Sobrero hat bekanntlich gefunden, dass das ätherische Oel der Birke dem Terpenthinöl isomerisch ist. Damit stimmte jedoch das damals = 5,28 gefundene spec. Gewicht des Dampfes wenig überein. Ein mit ganz gereinigter Substanz wiederholter Versuch gab jetzt 4,975. Die Rechnung fordert bei Annahme 4facher Condensation 4,7686. (*J. de Pharm.* 1843. *Avr. p.* 288.)

Digitized by Google

Anzeiger.

Die Gebühren für die Zeile oder deren Raum sind 2 Ngr. — Alle angezeigten Bücher sind durch ***Leopold Voss*** in ***Leipzig*** zu beziehen.

Das

pharmaceutische Institut in Berlin,

welches, während der zehnjährigen Dauer seines Bestehens, mehre hundert junge Männer zu Mitgliedern zählte, hat den Zweck, Pharmaceuten, welche sich ihrer Studien und Prüfung wegen nach Berlin begeben wollen, bei diesem Vorhaben mit Rath und That an die Hand zu gehen, und sich ihrer überhaupt in aller Art anzunehmen. Stellung und Verhältnisse der Mitglieder des Instituts sind dem Standpunkte gebildeter Männer angemessen, und nichts weniger als beschränkend oder lästig, vornämlich beachtenswerth aber ist die Garantie, welche die Einrichtungen des Instituts für ein glückliches Bestehen der Prüfungen gewähren.

Die Bedingungen zur Aufnahme in die Anstalt, welche jederzeit, insbesondere aber Ostern und Michaelis im Jahre erfolgen kann, sind anerkannt billig, und von solcher Art, dass sie selbst für den minder Bemittelten kein Beweggrund sein können, ihn von dem Eintritte in die Anstalt abzuhalten. Auf portofreie Briefe werden sie gern mitgetheilt von dem unterzeichneten Vorsteher des Instituts.

Professor Dr. Lindes.

Ankauf einer Apotheke.

Für einen zahlfähigen bereits examinirten Pharmaceuten sucht eine gut rentirende Apotheke das Comptoir von

Clemens Warnecke in Braunschweig.

Offerten werden **franco** erbeten.

Anzeige für die Herren Pharmaceuten.

Diejenigen Herren Pharmaceuten, welche sich Behufs ihrer Staatsprüfung theoretisch und praktisch auszubilden wünschen, finden Michaelis und Ostern, sowie zu jeder andern Zeit Gelegenheit, an meinem Unterrichte Theil zu nehmen.

Jena, den 25. August 1843.

Professor Dr. **Wilibald Artus.**

Ein mit guten Zeugnissen versehener Pharmaceut, welcher das Examen **erster** Klasse im Königreiche Preussen bestanden hat, und bereits eine Apotheke administrirte, wünscht wieder als Administrator in einer preussischen Apotheke angestellt zu werden. Hierauf Reflectirenden werden die Herren **Rüdiger & Schadewitz** in **Magdeburg** das Nähere gütigst mittheilen.

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Hirschfeld.**

Digitized by Google

Pharmaceutisches Central Blatt.

4. Octbr. 1843. № 44.

Redaction: Dr. A. Weinlig.

INHALT. Untersuchungen über die verschiedenen Sorten des Leberthrans, von de JONGH. — Nachträgliches über Thein, von STENHOUSE. — Ueber das Oel der *Gaultheria procumbens*, nach PROCTER und CAHOURS. — Ueber die Bezoare, von GUIBOURT.

KL. MITTH. Vanadingehalt des Pechurans. — Zerstörung des Glases durch Königswasser.

Untersuchungen über die verschiedenen Sorten des Leberthrans, von de JONGH.

Wir theilen im Folgenden die wesentlichsten Resultate des chemischen Abschnitts einer unter dem Titel „*disquisitio comparativa chemico-medica de tribus olei jecoris aselli speciebus*“ in diesem Jahre zu Leyden erschienenen Schrift mit, von welcher in Kurzem eine deutsche Bearbeitung bei Leopold Voss in Leipzig erscheinen wird.

Die Abstammung des Leberthrans anlangend, so erwähnt der Verf. nichts von dem Raja-Thrane und seine Arbeit bezieht sich lediglich auf den Norwegischen Dorsch-Leberthran. Der Verf. hat über diesen bei KONOW in Bergen und Gebrüder MACK in Tromsoë directe Erkundigungen eingezogen. Diese bestätigen zuvörderst, dass der Berger Leberthran vorzüglich von drei Dorscharten kommt, nämlich dem eigentlichen Dorsch oder *Torsk* (*Gadus Callarias*), dem *Sey* oder *Seij* (*Gadus Carbonarius*) und dem *Haakjering* oder Haifisch (*Gadus Pollachius*). In der Hauptfischerei bei Lofodin wird nur Dorsch gefangen, die beiden andern fängt man nur nebenbei, daher auch der Dorschthran immer die Hauptmasse des käuflichen Thranes bildet. Neuerdings hat man jedoch auch die Haifischerei in der Gegend von Tromsoë stärker zu betreiben angefangen. Der Seythran ist zwar heller, aber dickflüssiger als der Dorschthran und wird in der Kälte leicht steif. Die Hailebern geben ihren Thran schwer her, während daher von den Dorsch- und Seylebern, die man gleich nach

Digitized by Google

dem Fange in Fässer wirft, nach einiger Zeit der von selbst ausgeflossene blanke Thran abgenommen wird und der braun-blanke Thran dieser Sorten nur ein durch längeres Stehen über den Lebern oder längeres Lagern etwas veränderter blanker Thran ist, gewinnt man von den Hailebern durch gelindes Ausschmelzen in der Wärme sogleich eine braun-blanke Sorte. Von allen Arten wird endlich durch 16—20stündiges Kochen der Lebern, welche nichts mehr von selbst hergeben, brauner Thran gewonnen. Ist nun auch der bei der Hauptfischerei gewonnene Leberthran fast stets reiner (ganz klarer und etwas grünlicher) Dorschthran, so wird doch zu andern Jahreszeiten im Kleinen die Fischerei stets fortgesetzt und Gemenge von Sey- und Haithran mit Dorschthran geliefert, ja wohl gar die verschiedenen Fischlebern mit Seehundsspeck u. s. w. zusammen behandelt. Solche gemengte Waare ist im frischen Zustande von der ächten schwer zu unterscheiden. Beim Lagern wird sie zäher und schwerflüssiger. Eine solche dickere, von den Bauern im Kleinen bereitete Sorte ist auch der sogenannte Bauernthran.

Der Verf. konnte natürlich für seine Untersuchungen nur die drei Sorten nach der Farbe unterscheiden:

Brauner Leberthran: Dunkelbraun, im durchfallenden Lichte grünlich, in dünnen Schichten durchsichtig; von unangenehm empyreumatischem Geruche, bitterem, empyreumatischem, die Fauces stark reizenden Geschmacke, schwach saurer Reaction und einem spec. Gew. = 0,929 bei 17,5° C. In kaltem Alkohol von 30° Ph. Belg. lösen sich 5,9—6,5 p. c., in siedendem Alkohol derselben Stärke 6,5—6,9 p. c. klar auf; Aether wirkt in allen Verhältnissen lösend.

Braunblanker Leberthran: Farbe dem Malagawein ähnlich, Geruch nicht unangenehm, bitterlicher, den Rachen etwas reizender Fischgeschmack, schwach saure Reaction, spec. Gew. 0,924 bei 17,5° C; Löslichkeit in kaltem Alkohol 2,8—3,2 p. c., in heissem 6,5—6,8 p. c., in Aether unbeschränkt.

Blanker Leberthran, goldgelb, von nicht unangenehmem Geruche, nicht bitterem, aber im Rachen etwas reizendem Fischgeschmacke, schwach saurer Reaction, spec. Gew. = 0,923 bei 17,5° C. Löslichkeit in kaltem Alkohol 2,5—2,7 p. c., in heissem 3,5—4,5 p. c. in Aether unbeschränkt.

Von allen drei Sorten hat der Verf. sehr sorgfältige Analysen angestellt und gefunden, dass die Hauptmasse des Thrans aus ölsaurem und margarinsaurem Glycerin von den gewöhnlichen Eigenschaften besteht, darin befinden sich aber aufgelöst etwas freie Buttersäure und Essigsäure, ferner die Hauptgallenbestandtheile (Bilifellinsäure, Bilifulvin, Cholinsäure), einige eigenthümliche Substanzen — worunter das nachher weitläufiger zu beschreibende Gaduin, und nicht ganz 1 p. c. Salze, unter denen sich stets Jod-, Chlor- und Spuren von Bromverbindungen finden. Auch enthält das Oel stets freien Phosphor. Der Jodgehalt fand sich bei der braunblanken Sorte am grössten. Die quantitativen Resultate über alle drei Sorten stellen wir im Folgenden zusammen:

Digitized by Google

	Brauner.	Braunblanker.	Blanker.
Oelsäure (nebst Gaduin und zwei andern Körpern)	69,78500	71,75700	74,03300
Margarinsäure	16,44500	15,42100	11,75700
Glycerin	9,71100	9,07300	10,17700
Buttersäure	0,15875		0,07436
Essigsäure	0,12506		0,04571
Fellinsäure und Cholins., mit etwas Margarin, Olein und Bilifulvin	0,29900	0,06200	0,04300
Bilifulvin, Bilifellins. u. 2 eigenthümliche Substanzen	0,87600	0,44500	0,26800
Eigenthümliche, in Alkohol von 30° lösliche Substanz	0,03800	0,01300	0,00600
Eigenthümliche, in Wasser, Alkohol u. Aether unlösliche Substanz	0,00500	0,00200	0,00100
Jod	0,02950	0,04060	0,03740
Chlor und Spuren von Brom	0,08400	0,15880	0,14880
Phosphorsäure	0,05365	0,07890	0,09135
Schwefelsäure	0,01010	0,08595	0,07100
Phosphor	0,00754	0,01136	0,02125
Kalk	0,08170	0,16780	0,15150
Magnesia	0,00380	0,01230	0,00886
Natron	0,01790	0,06810	0,05540
Eisen	Spur	—	—
Verlust	2,56900	2,60319	3,00943
	100,00000	100,00000	100,00000

In der braunen Sorte sind also Magarinsäure, die Gallenbestandtheile, Buttersäure und Oelsäure, so wie die sogenannten eigenthümlichen Substanzen vorwaltend, während die blanke Sorte gerade an diesen Körpern am ärmsten, am reichsten an Oelsäure und Glycerin, aber an anorganischen Salzen etwas ärmer ist, wie die braunblanke Sorte, in welcher die Salze gleichsam concentrirt erscheinen. Dieses Verhalten entspricht auch ganz dem, was über die Bereitungsart der verschiedenen Sorten bekannt ist. — Wir lassen nun von den Details der Analyse so viel folgen, als neu oder zum Verständniss wesentlich ist.

Was zunächt den Jodgehalt anlangt, so bestätigt der Verf., dass man nur durch Verseifung des Thranes mit Kali, Verkohlung der Seife u. s. w. das Jod entdecken könne, dann aber auch in jedem ächten Thrane solches finde. Er bestätigt die Bemerkungen Stein's*, dass man nämlich weder durch unmittelbare Verkohlung des Thrans, noch durch Verseifung, Zersetzung der Seife durch Säuren und Untersuchung der von den Fettsäuren getrennten Flüssigkeit (n. Gmelin) das Jod auffinden könne, da es im letztern Falle bei den Fettsäuren

* Journ. für prakt. Chem. XXI. p. 308—310.

Digitized by Google

bleibt. Es kann also das Jod in der That weder frei noch als Jodmetall im Thrane enthalten sein, sondern wahrscheinlich in organischer Verbindung, vielleicht als eine jodhaltige fette Säure. — Quantitativ bestimmte der Verf. das Jod als Jodpalladium, indem er eine gewogene Menge des Thrans durch Kali verseifte, im verschlossenen Tiegel verkohlte, die ausgeglühte Kohle durch Alkohol auszog, den alkoholischen Auszug verdampfte, den Rückstand in Wasser löste, durch verdünnte Schwefelsäure sorgfältig neutralisirte, dann durch salpetersaures Palladium fällte, den Niederschlag abfiltrirte, auswusch und bei 100° trocknete. 100 Theile des wasserfreien Jodpalladiums entsprechen 70,34 Jod.

Brom wurde nach Balard's Methode, durch Behandlung des alkoholischen Auszugs der Seifenkohle mit Chlorgas und Aether qualitativ nachgewiesen, quantitativ aber mit dem Chlor zugleich bestimmt, da seine Menge zu genauer Scheidung zu gering war. — Das Chlor wurde aus dem wässrigen Auszuge der Seifenkohle als Chlorsilber gefällt.

Phosphorsäure und Schwefelsäure wurden aus der Kaliseife des Thrans dadurch bestimmt, dass man die Seife kochend durch Salzs. zersetzte, die abgeschiedenen Fettsäuren noch einigemal mit Salzsäure auskochte, aus der Flüssigkeit dann durch eine salpetersaure Eisenlösung von bekanntem Oxydgehalte und Ammoniak die Phosphorsäure und hierauf durch salpetersauren Baryt die Schwefelsäure fällte.

Um etwa vorhandenen Phosphor und Schwefel zu bestimmen, wurden gewogene Mengen des Thrans vorsichtig durch concentrirte Salpetersäure oxydirt und aus der oxydirten Flüssigkeit Phosphorsäure und Schwefelsäure wie oben bestimmt. Es ergab sich, dass nur bei der Phosphorsäure mehr erhalten wurde, als ohne Oxydation und aus diesem Mehr wurde der Phosphor berechnet. — Die Bestimmung der Basen bietet nichts Besonderes dar.

Wenn man Leberthran mit kaltem Wasser schüttelt, so erhält man eine Emulsion, aus der sich das Oel nur langsam wieder abscheidet; die unter dem Oele stehende wässrige Flüssigkeit wird durch wiederholtes Filtriren klar, ist bei dem braunen Thrane gefärbt und empyreumatisch, bei den andern Sorten fast ungefärbt, stets von schwach saurer Reaction; das so behandelte Oel ist klarer, von schwächerem Geruche, reagirt aber immer noch schwach sauer. Durch Kochen mit Wasser erhält man ganz ähnliche Resultate, auch sind die wässrigen Lösungen nicht concentrirter. Beim Verdunsten der wässrigen Flüssigkeiten erhält man von allen drei Thransorten rothbraune, in der Wärme sich erweichende, in Wasser wenig, in Aether mehr, in Alkohol fast vollständig lösliche Extracte, welche sich auch in verdünnter Kalilauge lösen und durch Säuren daraus in rothbraunen Flocken wieder gefällt werden. Sie riechen eigenthümlich und schmecken bitter. Die Quantität des wässrigen Extracts war folgende:

	mit kaltem Wasser	mit heissem Wasser.
Brauner Thran	1,288 p. c.	1,256 p. c.
Braunblanker Thran	0,890 p. c.	0,849 p. c.
Blanker Thran	0,607 p. c.	0,513 p. c.

Digitized by Google

Durch successive Behandlung mit Aether, absolutem Alkohol und Alkohol von 30° geben alle diese Extracte wesentlich dieselben Resultate. Aether giebt ein rothbraunes, durchscheinendes, klebriges, in der Wärme zerfliessendes, Papier befleckendes, nach Galle riechendes und schmeckendes Extract, in dem nach einiger Zeit kleine unbestimmbare Kryställchen auftreten. Es ist in Wasser wenig, in Aether und Alkohol leicht löslich. Löst man es in Aether auf und setzt eine Auflösung von kohlensaurem Ammoniak zu, so scheidet sich die Flüssigkeit in zwei Schichten; die obere trübe Schicht giebt beim Verdunsten Tröpfchen von Olein und Margarinkryställchen und eine braune Masse, welche identisch ist mit der, die man durch Verdunsten der untern Schicht erhält. Diese braune Masse, welche sehr bitter schmeckt, lässt sich durch Wasser in einen löslichen und einen unlöslichen Theil trennen, und ist wesentlich ein Gemenge von fellinsaurem und cholinsaurem Ammoniak. — Absoluter Alkohol zieht aus dem durch Aether erschöpften Extracte eine schwarzbraune, geruchlose, bittere, glasglänzende, hygroskopische, in Wasser schwerlösliche Masse aus, welche wesentlich aus Biliverdin, Bilifulvin und Bilifellinsäure besteht. — Alkohol von 30° zieht aus dem Rückstande der bisherigen Behandlungen einen glänzenden, kohlschwarzen, in Alkalien mit dunkelbrauner Farbe und in concentrirter Schwefelsäure und heisser Essigsäure löslichen, aus diesen Lösungen resp. durch Säuren und Alkalien wieder fällbaren, in Salpetersäure und Salzsäure unlöslichen Körper aus, der aus seinen alkoholischen Lösungen durch Barytwasser und essigsaures Blei mit brauner Farbe gefällt wird. Er ist ohne Rückstand verbrennlich. — Nach Einwirkung der genannten drei Lösungsmittel bleibt ein sehr geringer Rückstand von dem wässrigen Extracte des braunen Thranes, ein weit grösserer von dem braunblanken und blanken. Dieser Rückstand enthält eine nicht näher bestimmbare organische Substanz und unorganische Salze, in denen sich Chlor, Phosphorsäure, Schwefelsäure, Kalk, Magnesia und Natron nachweisen liess, aber weder Kali, noch Jod. — Ausser der oben erwähnten schwarzen Substanz, welche sich mit keinem der durch Berzelius bekannten Gallenbestandtheile identificiren lässt, kamen dem Verf. auch bei den früheren Behandlungen kleine Mengen scheinbar eigenthümlicher Körper vor. Diese Stoffe mögen wohl nur weitere Zersetzungsproducte der Galle und von keinem sehr besondern Interesse sein.

Indem der Verf. das bei der Verseifung des Leberthrans abgeschiedene Glycerin vergleichend mit dem Glycerin des Olivenöls und des Schweinefetts untersuchte, fand er, dass das unmittelbar nach Zersetzung der von der Natronseife abgegossenen Lauge mit Schwefelsäure und Auskrystallisiren des schwefelsauren Natrons erhaltene Product bei dem Leberthrane weit dunkler gefärbt war. Durch Fällen der wässrigen Lösungen mit basisch essigsaurem Blei wurden sie alle drei entfärbt, indessen färben sich alle diese Glycerinlösungen beim Abdampfen wieder, selbst wenn diess im Vacuo geschieht, und beim Erhitzen unter Luftzutritt entsteht stets von neuem wieder der durch basisch essigsaures Blei fällbare Körper.

Digitized by Google

Um die Natur der Fettsäuren des Leberthrans näher zu bestimmen, stellte der Verf. durch doppelte Zersetzung aus der Natronseife die Bleiseife dar und digerirte diese mit Aether, so lange dieser noch etwas aufnahm. Der ungelöste Theil verhielt sich vollkommen als margarinsaures Bleioxyd:

	Brauner Thran.		Braunblanker Thran.		Blanker Thran.			
C	55,302	55,256	55,472	54,912	55,402	55,531	34	55,234
H	8,763	8,728	8,992	9,014	8,864	8,771	66	8,752
O							3	6,377
PbO	29,573		29,493		29,784		1	29,637
								100,000

Der in Aether gelöste Theil der Bleiseife war dunkelbraun gefärbt und auch die durch Schwefelsäure daraus abgeschiedene ölige Säure erschien bei allen drei Sorten des Leberthrans von brauner Farbe. Durch Auflösung in Alkohol und Behandlung der Lösung mit Thierkohle war die Färbung nicht zu entfernen; denn wenn auch während der Digestion die Färbung verschwand, so kam sie doch beim Abdampfen wieder. Auch bei der Verbindung der Oelsäure mit Natron schied sich die färbende Substanz nicht ab. Man löste die Natronseife in kochendem Alkohol von 30° auf und erkältete die Lösung nachher unter 0°, dabei schied sich eine weit weniger gefärbte Seife ab, und nach achtmaliger Wiederholung dieser Operation gelang es endlich, eine ganz weisse Seife darzustellen. Aus dieser stellte man das Bleisalz und das Barytsalz dar; ersteres, aus dem braunen Leberthrane, bestand aus:

			öls. Bleioxyd.	
C	58,167	58,308	44	59,585
H	8,406	8,422	78	8,623
O			4	7,087
PbO	25,466	25,633	1	24,705
				100,000

Letzteres enthielt:

	Brauner Thran.		Braunblanker Thran.		Blanker Thran.		Oels. Baryt.	
C	64,563	64,469	64,559	64,475	64,500	64,212	44	64,593
H	9,393	9,422	9,435	9,511	9,405	9,478	78	9,347
O							4	7,683
BaO	18,191		18,006		18,331		1	18,377
								100,000

Die braune Substanz, welche die Oelsäure im Leberthrane begleitet und welche bei Abkühlung der alkoholischen Lösung der Natronseife in der Lösung zurückbleibt und daraus durch verdünnte Schwefelsäure gefällt werden kann, ist in allen drei Thransorten dieselbe. Sie ist an sich in Alkohol löslich, geht aber durch öfteres

Digitized by Google

Abdampfen und Wiederauflösen in eine unlösliche Modification über. Die alkoholische Lösung wird durch neutrales essigsaures Blei sehr reichlich gefällt und das Filtrat enthält nur noch ein Gemenge mehrerer, nicht näher zu ermittelnder, theils in Aether, theils in Alkohol löslicher, organischer Bleisalze in sehr kleinen Mengen. Der erste Bleiniederschlag besteht, nachdem er durch Auskochen mit Wasser, Alkohol und Aether gereinigt ist, aus:

C	52,159	51,753	51,425	52,704	35	52,004
H	5,381	5,525	5,631	5,427	44	5,336
O					8	15,553
PbO	26,855		27,762	27,401	1	27,107
						100,000

Man verwandelte nun das Bleisalz durch Digestion mit kohlens. Natron in das Natronsalz, schied aus diesem durch Schwefelsäure die braune Säure ab, löste sie wieder in Alkohol und fällte durch salpetersaures Silberoxyd-Ammoniak ein Silbersalz von folgender Zusammensetzung:

C	50,654	35	51,433
H	5,368	44	5,278
O		8	15,382
AgO	27,635	1	27,907
			100,000

Die abgeschiedene und bei 140° getrocknete braune Säure enthielt:

C	69,324	35	69,266
H	7,506	46	7,432
O		9	23,302
			100,000

und das Atomgewicht ist = 3749,88. Sie ist geruch- und geschmacklos, sehr dunkelbraun, in Wasser ganz unlöslich, in Aether und Alkohol zum grössten Theile löslich, doch vermehrt sich der unlösliche Antheil bei jedem Wiederabdampfen. Im trocknen Zustande ist sie spröde und pulverisirbar; in Salpetersäure ist sie nicht, aber in concentrirter Schwefelsäure mit rother Farbe löslich; aus letzterer Lösung wird sie durch Wasser und Alkalien gefällt. In Alkalien löst sie sich leicht, in Salzsäure nicht. In Wasser zertheilt und mit Chlorgas behandelt entfärbt sie sich; beim Verbrennen riecht sie erst nach Essigsäure, dann nach Leberthran und hinterlässt wenig Asche. — Die unlösliche Modification ist schwarzbraun, glänzend, pulverisirbar, in W., Alkohol, Aether und verdünnter Schwefelsäure unlöslich; durch concentrirte Schwefelsäure und Salzs. verwandelt sie sich in ein schwarzes Pulver, ohne sich reichlich zu lösen; in heisser Salpetersäure löst sie sich allmälig ganz auf. In Alkalien löst sie sich mit rother Farbe; beim Verbrennen riecht sie ebenfalls nach Essigsäure. Beim Verbrennen hinterlässt sie 0,822 p. c. Asche. Bei 110° getrocknet besteht sie aus:

Digitized by Google

C	66,171	66,260	39	66,164
H	7,000	7,040	52	7,202
O			12	26,634
				100,000

Trocknet man sie dagegen bei 140°, so zeigt sie dieselbe Zusammensetzung, wie die lösliche Modification, nämlich 69,674 C und 7,281 H. Man sieht leicht, dass das zwischen 110 und 140° Fortgehende Essigsäure ist, jedenfalls von der früheren Behandlung mit essigsaurem Blei herrührend, aber ausserordentlich hartnäckig anhängend. — Die unlösliche Modification kommt also wesentlich mit der löslichen überein. Der Verf. nennt den Körper $C_{35} H_{44} O_8 + H_2O$ Gaduin. Es war nicht möglich, denselben mit quantitativer Genauigkeit abzuscheiden.

Wenn man die Natronseife des Leberthrans mit Schwefelsäure zersetzt, von der sauren Flüssigkeit die fixen Fettsäuren trennt und die Flüssigkeit dann destillirt, so erhält man ein saures Destillat von eigenthümlichem Geruche; dieses wurde mit Baryt gesättigt, der überschüssige Baryt durch Kohlensäure abgeschieden, das Filtrat durch Thierkohle entfärbt und verdunstet. Der Rückstand war ganz in W., aber nur z. Th. in absolutem Alkohol löslich. Das in Alkohol unlösliche Salz war essigsaurer Baryt mit 2 At. Wasser:

C	17,034	16,552	4	16,753
H	3,342		10	3,419
O			5	27,397
BaO	52,166	54,228	1	52,431
				100,000

Das in Alkohol lösliche Salz verhielt sich dagegen als buttersaurer Baryt, wie die folgenden Analysen zeigen, unter denen allerdings die dem braunen Thran angehörigen, jedenfalls wegen irgend einer fremden Beimischung, von der Theorie etwas abweichen:

	Blanker Thran			Braunblanker Thran.			Brauner Thran.	
C	33,341	16	33,929	30,999	8	29,746	34,417	34,511
H	6,016	36	6,232	4,383	14	4,249	5,703	5,597
O	33,853	12	33,292	18,044	4	19,458		
BaO	26,790	1	26,547	46,574	1	46,547	34,406	
	100,000		100,000	100,000		100,000		

Das Barytsalz des blanken Thrans ist also $= 2 (C_8 H_{12} O_3)$, BaO $+ 6 H_2O$, das des braunblanken $= C_8 H_{12} O_3$, BaO, H_2O.

In Bezug auf die Details der Analysen und auf den bei weitem umfänglicheren und sehr interessanten therapeutischen Theil der Untersuchungen müssen wir auf die Schrift selbst verweisen.

Digitized by Google

Nachträgliches über Thein*, von Stenhouse.

Wohlfeilster schwarzer Bohea-Thee gab 0,7 p. c. Thein. Dieses wurde vergleichend analysirt mit dem aus Paraguay-Thee durch Infusion mit Wasser, Behandlung des Infusums mit essigsaurem Blei, Kochen mit Bleiglätte im Ueberschusse, Verdampfen der klaren Flüssigkeit und Sublimiren des Rückstandes erhaltnen Thein (wovon sich 0,13 p. c. in der untersuchten Sorte Paraguaythee fand) analysirt:

	Aus Boheathee.		Aus Paraguaythee.			
C	49,72	49,960	49,54	16	49,798
H	5,14	5,145	5,17	10	5,082
N	28,78	28,927	28,68	2	28,832
O	16,36	15,968	16,61	4	16,288

Das durch Platinchlorid aus chlorwasserstoffs. Thein erhaltene, ziemlich beständige, kleine orangefarbige Krystalle bildende, mit Alkohol und Aether ausgewaschene Doppelsalz besteht aus:

C	24,56	24,55	16	24,32
H	2,76	3,02	22	2,72
N			8	14,08
O			4	7,96
Cl			6	26,41
Pt	24,46		1	24,51

ist also $= C_{16} H_{20} N_8 O_4, Cl_2 H_2 + PtCl_4$.

Durch längere Einwirkung concentrirter Salpetersäure in der Siedhitze auf Thein entsteht ein Körper (5—6 p. c. des Theins), der aus Wasser krystallisirt dem Cetin ähnlich, doch etwas mehr perlglänzend ist, im sublimirten Zustande mehr dem Naphthalin gleicht, bei freiwilliger Verdunstung grosse Rhomboëder bildet, welche mit Kalilauge im Kochen reichlich Ammoniak entwickeln. Der Verf. nennt diesen anscheinend indifferenten Körper Nitrothein und fand ihn bestehend aus:

C	41,87	42,15
H	4,24	4,28
N	19,39	19,56
O	34,50	34,01

(*Ann. der Chem. und Pharm. XLVI. pag.* 227—230.)

Ueber das Oel der *Gaultheria procumbens*, nach Proctier und Cahours.

Die jüngste Zeit hat uns zwei, von einander ganz unabhängige, Arbeiten über dieses durch seine äussere Aehnlichkeit mit dem Sali-

* Vergl. S. 389 dieses Jahrgangs.

Digitized by Google

cylwasserstoffe oder der salicyligen Säure interessante, im Parfümeriehandel als *Oil of Wintergreen* (aus New-Jersey) vorkommende ätherische Oel geliefert. Beide sind ganz geeignet, zu zeigen, wie erfolglos organisch-chemische Arbeiten sein müssen, welche nicht Schritt vor Schritt durch Elementaranalysen begleitet werden. Proctier erörtert durch viele Versuche die Aehnlichkeit und Verschiedenheit des fraglichen Oels und der salicyligen Säure, um am Ende zu dem Schlusse zu kommen, dass das Oel eine der salicyligen Säure sehr ähnliche, aber doch wegen mehrer Abweichungen kaum damit identische, organische Wasserstoffsäure sei. Cahours fängt gleich mit der Elementaranalyse an und zeigt, dass das Oel salicyligsaures Methyloxyd sei, wodurch sich alles sogleich erklärt und zugleich der erste constatirte Fall einer in der Natur fertig gebildeten Holzätherverbindung dargeboten wird. Wir beginnen daher am besten mit den Resultaten von Cahours:

Das fast vollkommen gleichartige, schwere Oel der *Gaultheria procumbens* kocht bei 224° ohne sich zu zersetzen und besteht aus:

C	63,17	63,08	63,13	16 =	1200,00	63,15
H	5,46	5,47	5,38	16 =	100,00	5,26
O	31,37	31,45	31,49	6 =	600,00	31,59
	100,00	100,00	100,00		1900,00	100,00

Ganz dieselben Resultate gab auch der künstlich dargestellte salicyligsaure Holzäther. Beide, mit concentrirter Kalilauge behandelt und destillirt, gaben ein flüchtiges, brennbares Destillat und einen Rückstand, aus welchem Mineralsäuren Salicylsäure fällten. Beide erhitzten sich durch Behandlung mit rauchender Salpetersäure beträchtlich und entwickelten viel salpetrige Säure. Das Resultat war eine in gelblichweissen Nadeln krystallisirende Substanz von der Zusammensetzung des indigsauren Methyloxyds:

C	48,42	16	48,69
H	3,51	14	3,54
N	7,27	2	7,18
O		10	40,59
			100,00

Brom und Chlor scheinen nur auf die Basis zu wirken. Die Chlorverbindung, mit Cyanquecksilber destillirt, giebt Calomel und ein weisses cyanhaltiges Sublimat. Jod wird von dem Oele ruhig aufgelöst.

Obgleich das Oel die Zusammensetzung eines neutralen Aethers hat, so verhält es sich doch als Säure; es giebt mit Kali und Natron krystallisirbare, in Wasser und Alkohol lösliche Verbindungen, aus denen Säuren das Oel wieder abscheiden; doch geht es auf diese Art leicht in Salicylsäure über. Ein ganz ähnliches Verhalten zeigt übrigens das anissaure Methyloxyd und die Verbindung, welche man durch Destillation von Salicylsäure mit Holzgeist und Schwefelsäure

Digitized by Google

erhält. — Ammoniak wirkt anders, als die fixen Alkalien auf das Oel und scheint interessante Producte zu bilden. *(Comptes rendus XVI. p. 853—856).*

Proctier giebt an, das käufliche Oel sei röthlich, werde aber durch mehrere Rectificationen farblos und habe dann ein spec. Gew. = 1,173 und einen constanten Siedepunkt = 211° C, erwärmenden aromatischen Geschmack und angenehmen Geruch. Es ist in Wasser wenig, in Alkohol und Aether leicht löslich. Die wässrige Lösung wird von Eisenoxydsalzen geröthet. Tropfenweis in fixe Alkalien gegossen, wird es unter flüchtiger Wärmeentwicklung gleich fest; es zersetzt in der Hitze die kohlensauren Alkalien. Von Chlor und Brom wird es unter Entwicklung der Wasserstoffsäuren zersetzt, Jod wird ruhig gelöst. Concentrirte Salpetersäure giebt in der Wärme damit eine weisse krystallinische Säure. Rauchende Salpetersäure liefert unter heftiger Reaction eine andere Säure. Concentrirte Schwefelsäure färbt sich in der Hitze mit dem Oele etwas und zerstört den Geruch. Bei Destillation mit Kali geht ein von dem Oele ganz verschiedener Körper über und mit dem Kali verbunden bleibt eine Säure.

Schüttelt man das Oel mit Ammoniak, so verschwindet es allmälig, die braune Lösung giebt beim Verdunsten Krystalle, die sich aus kochendem Alkohol umkrystallisiren lassen. Es sind dann farblose, in Wasser wenig, in Alkohol und Aether besser, am besten in Ammoniak (auch in Kalilauge) lösliche vierseitige Prismen und Nadeln, welche in Salzsäure und Schwefelsäure in der Wärme ohne Veränderung löslich sind, durch Salpetersäure aber zersetzt werden, in verschlossenen Gefässen bei 118° schmelzen und einige Grade höher ohne Rückstand in weissen Schuppen sublimiren. Sie sind geschmack- und geruchlos und halten sich an der Luft gut. — Die Verbindung des Oels mit Kali krystallisirt in sechsseitigen, in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslichen, im trocknen Zustande luftbeständigen Tafeln (bei Ueberschuss des Oels in Nadeln, die dann beim Wiederauflösen in Wasser Oel abscheiden), welche durch Säuren zersetzt werden und deren Lösung mit Baryt-, Blei- und Zinksalzen weisse, mit Quecksilbersalzen gelbe, mit salpetersaurem Silber graue, mit Eisenvitriol bläulichgraue Niederschläge giebt. — Ganz ähnlich verhält sich die schwerer lösliche, in weissen Prismen krystallisirende Natronverbindung. Die Baryt- und Bleiverbindung sind weiss und unlöslich. — Kocht man die alkalischen Verbindungen oder erhitzt die Barytverbindung längere Zeit, so zersetzen sie sich und Säuren scheiden dann aus der Substanz eine in verschlossenen Räumen sublimirbare, in schiefen, vierseitigen farblosen Prismen krystallisirende, Eisenoxydulsalze purpurfarbig fällende Säure, d. h. Salicylsäure.

Mit festem Aetzkali erhitzt entwickelt das Oel Wasserstoff und giebt eine krystallinische Masse, aus welcher Säuren Salicylsäure abscheiden, wie aus den vom Verf. weitläufiger auseinandergesetzten Eigenschaften der neuen Säure hervorgeht.

Chlorgas wird von dem Oele unter Chlorwasserstoffentwicklung und Erhitzung absorbirt. Zuletzt erstarrt es krystallinisch und man

Digitized by Google

erhält durch Umkrystallisiren gelblichweisse, rhombische, in W. unlösliche, in Alkohol, Aether und fixen Alkalien lösliche Platten. Aus den roth gefärbten alkalischen Lösungen fällen Säuren die Verbindung unverändert. Sie schmilzt bei 104° und ist in verschlossenen Gefässen sublimirbar; die Dämpfe brennen mit grünlicher Farbe. Die Chlorosalicylsäure löst sich auch mit rother Farbe in Alkalien. Behandelt man die von Salzsäure ganz befreite Chlorverbindung des Gaultheria-Oels mit trocknem Ammoniakgase, so entwickelt sich kein Wasser, die Masse wird grau, löst sich in heissem Alkohol und krystallisirt daraus in gelben, ohne Ammoniakentwicklung mit gelber Farbe in Kalilauge löslichen Tafeln.

Brom giebt ebenfalls unter Bromwasserstoffentwicklung eine aus Alkohol in büschelförmig gruppirten Nadeln krystallisirende Verbindung, welche bei 60° schmilzt und bei 65° sublimirt, übrigens mit gelber Farbe in Kali löslich ist.

Eine Lösung von Jod in dem Oele lässt sich erhitzen ohne Zersetzung. Mengt man aber Jodkalium innig hinzu, so wird letzteres braun und unter allmäliger Erhitzung entwickeln sich rothe Dämpfe, die sich an den Wänden zu leicht schmelzbaren, in Wasser nicht, aber in Alkohol und Aether löslichen Krystallen condensiren.

Erhitzt man ein Gemenge der Brom- oder Chlorverbindung mit Cyankalium oder Cyanquecksilber in einer Röhre, so erhält man weisse Dämpfe, die sich zu Oeltropfen und später zu Nadeln verdichten, welche in Alkohol und Aether löslich und von charakteristischem Geruche sind.

Salpetersäure von 1,4 wirkt erst in der Wärme auf das Oel, welches unter Entwicklung rother Dämpfe in eine gelbe krystallinische Substanz übergeht. Nach gehöriger Reinigung bildet diese blassgelbe, seidenglänzende, in Wasser wenig, in Alkohol und Aether leicht lösliche, bei 93° schmelzende, z. Th. sublimirbare, Lakmuspapier, so wie Haut und Nägel gelb färbende, geschmacklose, aber in der Kehle Hustenreiz verursachende Krystalle. Dieselben bilden mit Kali ein dunkelgelbes Salz, mit Ammoniak eine in hellgelben Nadeln krystallisirbare, sublimirbare Verbindung, welche in der Hitze nicht detonirt, wie die übrigen Salze, u. s. w. Also offenbar Salicylsäure.

Rauchende Salpetersäure giebt unter äusserst lebhafter Reaction eine harzige orangegelbe, aus der alkoholischen Lösung in gelben Schuppen krystallisirende, eigenthümlich riechende und widerlich bitter schmeckende Substanz, welche in Kali eine gelbe, durch Säuren nicht fällbare Lösung giebt. *(J. de Pharm. 1843. Avril p. 275—286.)*

Ueber die Bezoare, von Guibourt.

Seit Fourcroy und Vauquelin angegeben hatten, dass die häufigsten und grössten Bezoare der Thiere aus phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia beständen, hat diese Meinung wenig Widerspruch erfahren,

Digitized by Google

namentlich in Beziehung auf das Pferd. Es ist daher sehr bemerkenswerth, dass unter fünf Concretionen, welche G. untersucht hat, keine diese Zusammensetzung zeigt.

Der erste dieser Steine, von einem Pferde und nicht weniger als 1088 Gr. schwer, besteht aus oxalsaurem Kalk, mit einer kleinen Quantität von schwefelsaurem Kalk. Ein zweiter Stein eines Pflanzenfressers, von 125 Gr., welchen G. schon lange Zeit besass, zeigte genau dieselbe Zusammensetzung. Ein dritter, den er von Herrn Lassaigne erhielt, als einen Pferdedarmstein, war folgendermaassen zusammengesetzt:

Kohlensaurer Kalk	43,55
oxalsaurer Kalk	34,30
schwefelsaurer Kalk	2,85
kohlensaure Magnesia	2,34
Fette, eine gelbe Substanz u. Chlornatrium	1,34
Extractivstoff	1,17
Pflanzentheile, gelbe Substanz, Schleim	13,02
Wasser	1,43
	100,00

Ein vierter Stein, als occidentalischer Bezoar bezeichnet, bestand aus phosphorsaurem Kalk, gemengt mit etwas phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia. Es schien wenig wichtig, das genaue Verhältniss darin zu bestimmen.

Fourcroy und Vauquelin rechneten unter die Bezoare der Thiere Steine aus phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia, Steine aus phosphorsaurer Magnesia und Steine aus saurem phosphorsaurem Kalk, manchmal etwas phosphorsaure Magnesia enthaltend. Es war hierbei keine Rede von neutralem oder basisch-phosphorsaurem Kalk, deren Gegenwart in den Steinen wohl wahrscheinlicher war als die eines sauren phosphorsauren Salzes. Auch hat Vauquelin später zu dieser Classification Steine aus phosphorsaurem Kalk hinzugefügt, was Berzelius nicht verhindert hat, zu bemerken, dass die Existenz der Steine aus saurem phosphorsaurem Kalk nichts weniger als wahrscheinlich sei.

Beim Analysiren des eben erwähnten vierten Bezoars fand G. aber nun, dass derselbe, nachdem er in Wasser gekocht, darin das Drittel seines Gewichtes verlor und eine Auflösung von saurem phosphorsaurem Kalk, gemengt mit etwas phosphorsaurer Magnesia, lieferte. Es schien demnach, dass Vauquelin Grund gehabt hatte, Steine aus saurem phosphorsaurem Kalk anzunehmen; indem G. aber den in Wasser unlöslichen Rückstand untersuchte, fand er ihn zusammengesetzt aus sesquibasisch-phosphorsaurem Salz, es war daher gewiss, dass der Stein aus neutralem phosphorsaurem Salze bestand, welches sich durch das Kochen im Wasser in lösliches saures und in unlösliches basisches Salz umgewandelt hatte. G. hat übrigens durch Versuche bewiesen, dass der neutrale und selbst etwas basisch-phosphorsaure Kalk, wie man ihn immer künstlich erhält, sich auf die-

Digitized by Google

selbe Weise in kochendem Wasser zersetzt. Die neutrale phosphorsaure Magnesia erleidet dieselbe Zersetzung; selbst die phosphorsaure Ammoniak-Magnesia verliert durch langes Kochen in Wasser ihr ganzes Ammoniak und verwandelt sich in lösliche zweifach-phosphorsaure Magnesia und in unlösliches basisch-phosphorsaures Salz.

G. übergeht eine fünfte Art von Bezoaren, welche aus Asien stammten und aus phosphorsaurem Kalk, gemengt mit einer kleinen Menge phosphorsaurer Magnesia, bestanden, die beide neutral und in Wasser zersetzbar waren, und gelangt zu den wahren orientalischen Bezoaren, welche Fourcroy und Vauquelin unter dem Namen der harzigen Bezoare beschrieben haben, und von denen sie zwei Arten unterscheiden, die grünen harzigen Bezoare und die braungelben.

Die erste Art der harzigen Bezoare ist aus concentrischen Lagen verschiedener Nüancen von Grün gebildet. Ohne irgend eine krystallinische Structur anzunehmen, zeigt dieser Bezoar den scharfen und glänzenden Bruch eines Stückes Harz; er ist zerbrechlich, hat ein spec. Gewicht von 1,132, ist bitter von Geschmack und besitzt einen aromatischen Pflanzengeruch; er ist leicht schmelzbar, brennt mit Flamme, ist löslich in Alkohol, selbst in der Kälte, und wenn die Flüssigkeit erwärmt und concentrirt worden war, oder wenn man sie hinreichend abdampfte, so krystallisirt eine weisse und glänzende Substanz heraus, wie sie Fourcroy und Vauquelin erhielten, und welche Gobbel's Lithofellinsäure ist.

Die zweite Art der harzigen Bezoare ist von einer fahlen Farbe, besitzt concentrische Lagen und den harzigen Bruch wie die vorhergehende. Das spec. Gewicht ist 1,595. Sie schmilzt nicht im Feuer und ist sehr wenig löslich in Alkohol, selbst mit Hülfe der Wärme; indessen scheidet der erkaltete Alkohol eine krystallinische Substanz aus, welche sich von der Lithofellinsäure durch eine viel geringere Löslichkeit in Alkohol und durch ihre Unlöslichkeit in Ammoniak unterscheidet, welches sie übrigens ihrer Natur nach verändert und ihr die Löslichkeit in Alkohol so wie die Eigenschaft zu krystallisiren benimmt. Der in Alkohol unlösliche Theil des fahlen Bezoars besteht vornämlich aus jener gelben Substanz, von welcher Thénard die Existenz in den Gallensteinen einer grossen Anzahl Thiere nachgewiesen hat, und an welcher G. einige neue Eigenschaften erkannt hat; aber dieser Rückstand enthält noch andere Bestandtheile mit interessanten Reactionen, welche erst dann nachgewiesen und untersucht werden können, wenn man eine grössere Menge von ersterer Substanz dazu wird verwenden können.

Was den Ursprung dieser Concretionen betrifft, so scheint der in Rede stehende fahle Bezoar identisch zu sein mit demjenigen, welchen der Schach von Persien im Jahre 1808 an Napoleon schickte und dessen chemische Untersuchung Berthollet anvertraut wurde. Es ist diess wahrscheinlich auch der Schweinestein (*pierre de porc*), von dem in sehr vielen Werken gesprochen worden ist, welche Meinung übrigens dadurch unterstützt wird, dass der Geruch, welchen dieser Bezoar von sich giebt, wenn man ihn schneidet oder pulveri-

Digitized by Google

sirt, gänzlich dem Geruche gleicht, welcher sich aus einem Gemenge von Schweineblut mit Schwefelsäure entwickelt.

Die grünen harzigen Bezoare, welche man jetzt auch lithofellinsäurehaltige nennen kann, scheinen die von der Pasenziege aus Persien zu sein, wie sie KAEMPFER beschreibt. KAEMPFER sucht zu beweisen, dass die Bezoare fast unmittelbar ihre Bildung und besonderen Eigenschaften den harzigen Säften einiger Pflanzen verdanken, welche die Ziegen in gewissen Gegenden Persiens abweiden, und hierbei erwähnt G. eine andere Thatsache, die ihm schon lange gezeigt hat, dass es eine merkwürdige Uebereinstimmung zwischen den herrschenden Pflanzen einer Gegend und gewissen Secretionen der dieselbe bewohnenden Thiere giebt. Diese Thatsache ist die Verschiedenheit der Arten des Castoreums.

Das amerikanische Castoreum besitzt einen Geruch, welchen G. analog dem Harzgeruche mehrerer Fichten gefunden hat, namentlich der *pinus laricio*, welches die in Nordamerika so verbreitete rothe Kiefer ist, deren harzige Rinde dem Biber von Canada zur Nahrung dient. Es ist nicht zu verwundern, wenn man das Harz und namentlich den concentrirten aromatischen Bestandtheil in einer von den Drüsen des Bibers abgesonderten Flüssigkeit wiederfindet. Das sibirische Castoreum besitzt einen starken Geruch nach Juchten, welcher kein anderer ist als der Geruch des durch Wärme aus der Birkenrinde erhaltenen Oeles, und dieser Baum findet sich im Norden der alten Welt von Norwegen bis Kamtschatka sehr häufig verbreitet. Ueberdiess ist wohl noch zu bemerken, dass der kohlensaure Kalk ein Hauptbestandtheil der Birkenrinde ist und dass derselbe ein Viertel bis ein Drittel im Castoreum von Sibirien ausmacht, während er sich im Castoreum von Canada nicht vorfindet, und man wird überzeugt sein, dass die Verschiedenheit beider Secretionen nur auf der Verschiedenheit der Rinden beruhe, deren Bestandtheile sie hervorbringen. Eben so kann die Verschiedenheit des Geruches und der Eigenschaften der verschiedenen Moschusarten nicht anders erklärt werden, als durch die Verschiedenheit der Pflanzen, von denen sich das Moschusthier ernährt. (*Comptes rendus XVI. p.* 130.)

Kleinere Mittheilungen.

Vanadingehalt des Pechurans. Die Auffindung des Vanadins im Uranpecherze durch WOEHLER veranlasste KERSTEN das Vanadin auch in dem hyacinthrothen Pechuran (Gummierz) von Johanngeorgenstadt aufzusuchen. In der That fand es sich darin, obgleich in geringer Menge. Dagegen war der krystallisirte Uranglimmer von Johanngeorgenstadt frei von Vanadinsäure. (*J. f. prakt. Chem. XXIX. pag.* 333.)

Zerstörung des Glases durch Königswasser. JUCH bemerkt, dass Glaskolben, in denen man ein Gemenge von Salpeters. und Salmiak erhitzt, so weich und dünn werden, dass man sie leicht mit einer Nadel durchstechen kann. (*J. f. pr. Chem. XXIX. p.* 336.)

Digitized by Google

Anzeiger.

Die Gebühren für die Zeile oder deren Raum sind 2 Ngr. — Alle angezeigten Bücher sind durch **Leopold Voss** in **Leipzig** zu beziehen.

Verzeichniss
der neuesten chemischen und pharmaceutischen
Geräthschaften
mit Abbildungen,

welche in der Arznei-Waaren-Handlung

von

Wenzel Batka in Prag

zu haben sind.

gr. 8. geh. 6 gGr. (7½ Ngr.)

Es ist der Nummer 32 des pharmaceutischen Centralblattes ein (unvollkommener) Probedruck beigelegt worden, und ergeht an das betreffende Publicum höfliche Einladung, dem Unterzeichneten den Bedarf durch die zunächst gelegene Buchhandlung wissen zu lassen.

Joh. Ambr. Barth in Leipzig.

Annonce.

Eine mit Real-Privilegium versehene, in einer grossen Stadt ausserhalb Preussen belegene Apotheke, welche jeder Ausländer acquiriren kann, und zu deren Uebernahme mindestens **12000** Rthl. baare Anzahlung erforderlich sind, soll baldigst verkauft werden. Nähere Nachricht auf frankirte Briefe ertheilt der Apotheker

Eduard Gressler zu Erfurt.

Annonce.

Eine wohleingerichtete privilegirte Apotheke, die einzige im Orte in einer wohlhabenden Gegend Thüringens ausserhalb Preussen belegen, zu deren Uebernahme circa **5000** bis **6000** Rthl. baare Anzahlung erforderlich sind, soll verkauft werden.

Nähere Nachricht hierüber ertheilt der Apotheker

Eduard Gressler zu Erfurt.

Ein mit den nöthigen Schulkenntnissen ausgerüsteter gesitteter junger Mensch, der die Pharmacie zu erlernen wünscht, kann sogleich oder zu Neujahr in mein Geschäft treten. Die hierauf reflectirenden Eltern werden ersucht, sich wegen der näheren Bedingungen mit mir in Correspondenz zu setzen.

H. Trommsdorff,
Apotheker in Erfurt.

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Hirschfeld.**

Digitized by Google

Pharmaceutisches

Central Blatt.

7. Octbr. 1843. № 45.

Redaction: Dr. A. Weinlig.

INHALT. Darstellung der organischen Basen im Steinkohlen-Theeröl, von Dr. A. W. Hofmann. — Analysen des Blutes dreier Rinder, von v. Baumhauer. — Ueber das Kyanol oder Krystallin (Anilin, Benzidam) von Hofmann.

KL. MITTH. Neue Säure des Chroms. — Trennung des Ceroxyds vom Didymoxyd. — Buttersäurebildung. — Thiosinammin.

Darstellung der organischen Basen im Steinkohlen-Theeröle, von Dr. A. W. Hofmann.

Der Verf hielt es der Mühe nicht für unwerth, die fast ganz wieder in Vergessenheit gerathenen, aber durch die neuerlich durch Laurent geschehene Untersuchung der Karbolsäure unter dem Namen des Phenylhydrats wieder von Neuem interessant gewordenen Runge'schen Steinkohlendestillationsproducte wieder vorzunehmen. Er hat sich zunächst mit dem Kyanol (welches er dem Krystallin, Anilin u. Benzidam Unverdorben's, Fritzsche's und Zinin's identisch fand) und dem Leukol beschäftigt. Bei Darstellung derselben verfuhr er folgendermaassen:

Das angewendete Steinkohlentheeröl war aus der Asphaltfabrik von Dr. Ernst Sell in Offenbach. Der rohe, aus belgischen Gasanstalten bezogene Steinkohlentheer, wird in grossen eisernen Retorten der Destillation unterworfen. Es geht eine reichliche Menge der verschiedensten Oele über; in der Retorte bleibt eine schwarze, zähe Flüssigkeit zurück, welche beim Erkalten zu einer glänzenden, elastischen Masse erstarrt. Die Oele, welche in der ersten Periode destillirn, sind leichter als Wasser, später kommen schwerere, welche sich mit ihnen mischen, die zuletzt übergehenden gestehen gewöhnlich nach kurzer Zeit, indem sich Naphthalin in enormen Quantitäten ausscheidet. Im Laufe der Destillation entwickelt sich fortwährend Ammoniak, welches grösstentheils in dem Destillate sich löst. Sämmtliche übergegangenen Oele wurden unter Zusatz von etwas Schwefel-

Digitized by Google

säure von neuem der Destillation unterworfen, um auf diese Weise den grössten Theil des Ammoniaks zu entfernen. Sobald die leichteren Oele, welche zur Auflösung des Caoutschuks dienen, übergegangen waren, wurde die Vorlage gewechselt, um die schweren Oele besonders aufzufangen. Auch jetzt noch setzten diese letzteren eine reichliche Menge Naphthalin ab. In diesem schweren Oele nun sind die Runge'schen Basen vorzugsweise enthalten.

H. ging im Anfange bei der Darstellung denselben Weg, den Runge bei seiner Untersuchung betreten hat; allein diese Methode ist ausserordentlich langwierig. Die Methode, zu welcher H. nach einigen Versuchen im Kleinen gelangte, war ziemlich einfach. Er leitete einen Strom gasförmiger Chlorwasserstoffsäure in das Theeröl, bis es die Säure nicht mehr absorbirte. Indem er nun das Oel mit Wasser schüttelte, lösten sich die chlorwasserstoffsauren Verbindungen der basischen Oele, so wie etwas Chlorammonium in demselben auf. Die rothe, wässrige Flüssigkeit wurde, sobald sie sich von dem ungelösten Oele, welches zu Boden sinkt, geschieden hatte, mittels eines Hebers getrennt und auf freiem Feuer so lange abgedampft, bis sich aus der Flüssigkeit stechende Dämpfe entwickelten, welche eine Zersetzung der in Lösung befindlichen Körper andeuteten. Er filtrirte sorgfältigst, um alles unverbundene Oel vollständig zu entfernen, und zersetzte die klare Lösung mittels Kalilauge. Sogleich schieden sich in der ganzen Flüssigkeit Tropfen aus, welche sich nach und nach zu einer dunkelbraunen Oelschicht von unerträglichem Geruche auf der Oberfläche vereinigten. Dieses braune Oel ist ein Gemenge von Kyanol und Leukol. Es enthält ferner noch eine kleine Menge Ammoniak und harzartiger Materien, welche sich durch den Einfluss der Luft auf die Basen bilden, endlich Spuren eines flüchtigen, dem Oele den widerlichen Geruch ertheilenden Körpers (vielleicht Runge's Pyrrol?).

Derselbe Weg mit einigen Abänderungen wurde bei der Darstellung im Grossen eingeschlagen. Es würde umständlich gewesen sein, grosse Mengen von Oel mit gasförmiger Chlorwasserstoffsäure zu sättigen. Man liess daher 500 bis 600 Kilogramme Steinkohlentheeröl in grossen gläsernen Ballons mit roher, concentrirter Salzsäure heftig schütteln. Nach 12 Stunden hatte sich die Flüssigkeit geschieden, das ungelöste Oel schwamm auf der salzsauren Lösung. Sie wurde mit dem Heber getrennt und aufs Neue mit frischem Oele geschüttelt. Auf diese Weise wurde allmälig eine ziemlich concentrirte Lösung der chlorwasserstoffsauren Verbindungen der Basen erhalten. Um die Basen selbst abzuscheiden, wurde diese Lösung, nachdem sie durch Tücher und graues Löschpapier filtrirt worden war, in einem grossen kupfernen Destillirapparate mit einem Ueberschusse von Kalkmilch gemischt und bei starkem Feuer und gut geleiteter Abkühlung destillirt. Während des Mischens wird die Masse sehr heiss und es entwickelt sich eine Menge wahrhaft betäubender Dämpfe aus der Retorte, weshalb man sich beeilen muss, den Helm gut zu schliessen, um jedem Verluste vorzubeugen.

Digitized by Google

Bei dieser Destillation ging nun im Anfange eine milchweise Flüssigkeit über, auf welcher Tropfen eines braunschwarzen Oeles schwammen von demselben Geruche, der sich bei dem Füllen der Retorte entwickelte. Die milchige Flüssigkeit wurde beim Vermischen mit Chlorwasserstoffsäure klar und lieferte nach dem Concentriren, durch Zusatz von Kalilauge, Oeltropfen von demselben, erwähnten Geruch. Im Verlaufe der Operation verringerte sich dieser eigenthümliche Geruch auffallend, und nachdem etwa die Hälfte der in dem Destillirapparate befindlichen Flüssigkeit übergegangen war, verschwand er vollständig und das Destillat besass nunmehr einen durchaus verschiedenen, nicht so unangenehmen Geruch, der entfernt an Bittermandelöl erinnerte. Die wässrige Flüssigkeit, obschon trübe, enthielt gleichwohl nur Spuren aufgelösten Oeles. Da es nicht schwer einzusehen war, dass das jetzt übergehende Oel ein von dem früheren durchaus verschiedener Körper war, so wechselte man die Vorlage.

Die auf diese Weise gewonnenen basischen Flüssigkeiten enthielten noch eine gewisse Menge fremder Oele, welche der chlorwasserstoffsauren Auflösung mechanisch durchs Filter gefolgt und beim Destilliren mit übergegangen waren. Die Abscheidung dieses fremden Oeles gelang leicht, wenn man die Basen in Aether löste und verdünnte Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffsäure zusetzte.

Die saure Lösung der Basen, von der ätherischen Oellösung aufs Sorgfältigste getrennt, wurde nunmehr mit concentrirter Kalilauge oder Kalihydrat zersetzt. Bei der Zersetzung, welche man am besten in einem engen hohen Cylinder vornimmt, steigt das Oel in der Regel als eine vollkommen homogene Schicht auf die Oberfläche, wo man es mit der Pipette wegnehmen kann. Bisweilen jedoch scheidet es sich in Form ausserordentlich kleiner Tröpfchen aus, welche als Gerinnsel die ganze Flüssigkeit erfüllen und sich hartnäckig zu vereinigen weigern. In diesem Falle bewirkt man die Vereinigung dadurch, dass man der Flüssigkeit etwas Kochsalz zusetzt und sie einige Tage in einer mässigen Temperatur sich selbst überlässt. Hilft auch diess nicht, so bleibt nichts Anderes übrig, als entweder durch Stücke von Kalihydrat, die man hinein wirft, alles Wasser zu entfernen, oder den ganzen Brei mit Wasser von Neuem zu destilliren, wobei sich das Oel in Tropfen auf dem Destillate sammelt.

H. erhielt auf diese Weise nicht ganz 2 Kilogramme roher Basen, die nicht unbeträchtliche Menge des im Wasser gelösten Oeles mit eingerechnet. Indessen muss bemerkt werden, dass das Steinkohlentheeröl auf dem angegebenen Wege keineswegs vollkommen erschöpft wurde.

Als ein charakteristisches Kennzeichen des Kyanols hat Runge das Verhalten desselben gegen eine Auflösung von Chlorkalk angegeben, welche in Berührung mit der kleinsten Menge dieses Körpers schnell eine reiche, veilchenblaue Farbe annimmt. Diese Reaction wird von Leukol nicht hervorgebracht. Indem H. die beiden Hälften seines Destillates auf diese Weise prüfte, zeigte sich, dass die erste sehr reich an Kyanol sein musste, während die letztere

Digitized by Google

keine Spur davon enthielt, indem sie sich mit Chlorkalklösung nicht im mindesten färbte. Diese Versuche berechtigten zu der Erwartung, dass sich beide Basen durch Destillation von einander würden trennen lassen. Man unterwarf daher das Kyanol enthaltende Oel einer erneuten Destillation, indem man die Vorlage wechselte, sobald ein Tropfen des übergehenden Oeles mit Chlorkalklösung keine blaue Färbung mehr hervorbrachte. Diess war der Fall, als etwa vier Fünftheile des Oeles destillirt waren. Das Destillat hatte den mehrfach erwähnten penetranten Geruch in hohem Grade und besass eine dunkelgelbe Farbe, indem stets eine kleine Quantität der bereits erwähnten braunen Materie, welche die rohen Basen immer begleitet, an den Wänden der Retorte emporstieg und mit überging. Man liess nunmehr das gelbe Oel einige Tage in einem verschlossenen Glascylinder mit seinem gleichen Gewichte geschmolzenen Kalihydrates in Berührung, wodurch sich am Boden des Gefässes eine Schicht wässeriger Kalilösung bildete. Das entwässerte Oel wurde vorsichtig mit einer trockenen Pipette abgenommen und in einem Strome durch Schwefelsäure getrockneten Wasserstoffgases rasch destillirt. Das Destillat fing man in drei verschiedenen Fractionen auf. Das erste Viertheil mochte noch etwas Wasser, möglicher Weise auch Spuren von Ammoniak enthalten; das letzte Viertel war schwach gelblich gefärbt, seine letzten Antheile besassen die Eigenschaft, Chlorkalklösung blau zu färben, in geringerem Grade. Was zwischen beiden überging, stellte eine völlig farblose, prachtvoll irisirende Flüssigkeit dar. Sie ist reines Kyanol.

Der bei der Darstellung der rohen Basen zuletzt übergegangene Theil, welcher, wie bemerkt wurde, die blaue Reaction mit Clorkalklösung nicht hervorbrachte, wurde auf ähnliche Weise entwässert und im Wasserstoffstrome zwei Mal destillirt. Der mittlere Theil des letzten Destillates bildete eine nicht sehr unangenehm riechende Flüssigkeit, fast farblos, mit einem Stich ins Gelbliche und von ausserordentlichem Lichtbrechungsvermögen. Diese ist reines Leukol.

Der ungleichen Flüchtigkeit der beiden Basen ist es zuzuschreiben, dass man sehr ungleiche relative Mengen der beiden Oele erhält, je nachdem man verschiedene Fractionen des schweren Steinkohlentheeröls zur Darstellung anwendet. Dr. Fabian v. Feilitzsch, welcher sich ebenfalls einige Zeit mit diesem Gegenstande beschäftigt hat, erhielt durch Behandlung eines Oeles, welches aus derselben Quelle stammte, reines Leukol, dem keine Spur von Kyanol beigemengt war. Aus diesem Oele hatte sich eine nicht unbeträchtliche Menge von Anthracen (Paranaphthalin) abgesetzt, was hinlänglich darauf hinweisst, dass es der letzten Periode der Destillation angehören musste. H. hat diesen Versuch später wiederholt, indem er die ganz zuletzt übergehende Portion einer sehr grossen Menge Theeröls besonders auffing und untersuchte. Dieses Oel, welches beim Erkalten zu einer festen Masse von Naphthalin erstarrte, enthielt ebenfalls nur Leukol. In ähnlicher Weise wurde das Oel, welches unmittelbar auf die leichten Kohlenwasserstoffe folgte, für sich

Digitized by Google

untersucht. Dasselbe war zwar nicht frei von Leukol, allein es enthielt eine unverhältnissmässig grössere Menge Kyanols. — Im Allgemeinen aber ist das Leukol in dem Oele, welches H. untersuchte, vorherrschend; seine Menge mag wohl das Doppelte des vorhandenen Kyanols betragen.

Die beschriebene Trennungsmethode ist mit dem einzigen Uebelstande behaftet, dass man eine nicht unbeträchtliche Menge Oels, welche in der Mitte zwischen den ersten und letzten Antheilen destillirt, nicht in Kyanol und Leukol zu trennen vermag. Bei genauerem Studium der Salze fand H. später einige Thatsachen, welche noch eine weitere Scheidung, überhaupt eine noch einfachere Darstellungsweise möglich machten*. (*Annal. der Chem. u. Pharm. XLVII. pag.* 37—46.)

Analysen des Blutes dreier Rinder, von v. Baumhauer.

Der Verf. untersuchte: I., das Blut aus der Halsader eines gesunden zweijährigen Rindes; II., Blut aus der Halsader eines erst seit einigen Stunden lungensüchtigen 5jährigen Rindes, stark entzündet; III., Blut aus der Halsader eines 2½jährigen lungensüchtigen Rindes, 5 Stunden vor dem Tode. Alle drei Blutsorten bekam der Verf. erst nach Bildung des Knochens. Das Serum von No. I war dunkelroth und schwach alkalisch, setzte aber in der Ruhe viel Farbstoff ab und wurde gelb; das Serum II war grünlichgelb, schwach alkalisch; das Serum III endlich hellroth und ebenfalls alkalisch; das letztere Blut war nur mit einer unebenen Entzündungshaut bedeckt. Alle drei Sorten enthielten:

	I.	II.	III.
Serum	49,005	23,986	13,612
Blutkuchen	50,995	76,014	86,388

Von jeder Sorte wurde nun ein gewogenes Stück Blutkuchen in Scheiben geschnitten und diese zwischen zwei abgewogenen Filtern und öfters erneuertem Fliesspapier vollständig ausgepresst; hieraus ergab sich das Verhältniss zwischen Serum und serumfreiem Blutkuchen wie folgt:

	I.	II.	III.
Serum	97,820	89,293	92,452
Serumfreier Blutkuchen	2,180	10,707	7,548

Letzteres Verhältniss wurde bei Berechnung der Bestandtheile auf 100 zu Grunde gelegt.

Das Fibrin wurde bestimmt, indem man ein gewogenes Stück des serumhaltigen Blutkuchens in einem leinenen Tuche unter Wasser

---

* Vergl. die später mitzutheilende Abhandlung über das Leukol.

Digitized by Google

von 30° C. so lange auswusch, bis dieses nicht mehr gefärbt wurde, dann aber den Inhalt des Tuches trocknete und wog.

Um das Albumin zu bestimmen, wurde das Serum im Vacuo eingetrocknet und gewogen, der Rückstand mit Wasser ausgezogen, die Lösung filtrirt, die Filtra gut nachgewaschen, dann die Flüssigkeit durch Kochen coagulirt, das Coagulum abfiltrirt, getrocknet, mit Alkohol ausgekocht, mit Aether gewaschen und bei 100° getrocknet. Der Aschengehalt wurde durch einen Verbrennungsversuch bestimmt. Die vom Eiweiss abfiltrirte Lösung hinterliess nach dem Verdampfen Extractivstoff und etwas Chlornatrium. Der in Wasser unlösliche Theil des Serumrückstandes bestand aus kohlensauren Salzen, Kieselerde und Fett.

Das Fett wurde durch Auskochen mit Aether aus dem eingetrockneten Serum und getrockneten Blutkuchen bestimmt. Die ätherische Lösung aus dem Kuchen war grüngelb, die aus dem Serum fast farblos, beide setzten beim Verdampfen cholesterinähnliche Schuppen ab.

Um das Hämatin zu bestimmen, kochte man den durch Aether erschöpften Blutkuchen wiederholt mit schwefelsäurehaltigem Alkohol aus; die heiss filtrirte Lösung war braunroth und liess beim Erkalten weisse Flocken von Fibrin und Albumin* fallen. Sie wurde mit kohlensaurem Ammoniak gesättigt, wobei sie schwefels. Ammoniak nebst noch etwas Fibrin und Albumin fallen liess und hellroth wurde. Das Filtrat wurde verdampft, der Rückstand mit Alkohol und Ammoniak ausgezogen, filtrirt, das Filtrat verdampft, der Rückstand mit Wasser gewaschen; die Flüssigkeit enthielt neben schwefelsaurem Ammoniak Hämatin gelöst und suspendirt; man säuerte sie mit Essigsäure an, fällte sie durch essigsauren Baryt, um das schwefelsaure Ammoniak des bessern Auswaschens wegen in essigsaures zu verwandeln, filtrirte, verdampfte und trocknete den Rückstand bei 120°, wobei das essigsaure Ammoniak von selbst fortging.

Die Resultate der drei Analysen sind nun folgende:

		I.	II.	III.
Serum:	Albumin	6,207	5,965	3,930
	Extractivstoff	2,143	1,359	1,464
	Fett	0,015	—	0,020
	Asche	0,654	0,685	0,643
Serumfr. Blutkuchen:	Fibrin	0,756	1,737	2,725
	Hämatin	2,519	1,441	3,292
	Fett	0,004	—	0,018
	Asche	0,005	—	0,017
	Wasser u. Verlust	87,697	88,813	87,891
		100,000	100,000	100,000

(Annal. der Chem. u. Pharm. XLVII. p. 16—24.)

* Diess ist das sogenannte Globulin mancher Chemiker.

Digitized by Google

Ueber das Kyanol oder Krystallin (Anilin, Benzidam) von Hofmann.

Das reine Kyanol, nämlich das aus dem oxalsauren Salze abgeschiedene, da das blos destillirte noch Spuren eines flüchtigen, widerlich riechenden Körpers enthält, die indessen auf die Analyse ohne Einfluss sind, besteht aus:

C	77,316	77,298	12 =	910,248	77,491
H	7,642	7,798	14 =	87,36	7,437
N			2 =	177,04	15,072
				1174,648	100,000

Diese Analyse, deren Resultat durch die später zu erwähnenden Analysen der Salze vollkommen bestätigt wurde, weist einestheils dem Kyanol unbedingt seinen Platz an der Seite der übrigen sauerstofffreien flüchtigen organischen Basen (Coniin, Nicotin, Chinoilin und Sinnamin) an, anderntheils aber führt sie auf eine völlige Uebereinstimmung des Kyanols mit dem Anilin von Fritzsche* (dessen Identität mit Unverdorben's Krystallin Erdmann schon darthat) und dem Benzidam von Zinin**. Diese Uebereinstimmung findet denn auch in der That in jeder Beziehung Statt, wie sich der Verf. noch ausdrücklich durch Gegenversuche mit Anilin und Benzidam, die ganz nach den Methoden ihrer ersten Beschreiber dargestellt wurden, überzeugte. Alles Folgende bezieht sich daher auf alle diese Namen zugleich. Die Formel führt allerdings auf die Hypothese, das Kyanol als Phenamid $= C_{12} H_{10} N_2 H_4$ anzusehen, obgleich es aus dem Phenylhydrat (der Karbolsäure) durch Ammoniak nicht dargestellt werden konnte, auch die Darstellung eines Karbolsäureäthers, den man mit Ammoniak hätte behandeln können, nicht gelang. Indessen wird es, da der Name Kyanol ein barbarischer und an Cyan erinnernder, Anilin und Benzidam aber nur beschränkte Beziehungen andeutende sind, am besten sein, bis zu Bestätigung der Amid-Natur des Körpers, den Namen Krystallin beizubehalten.

Die reine Basis ist eine wasserhelle, ölige, leicht bewegliche Flüssigkeit, von schwachem, angenehmem Weingeruche und aromatischem, brennendem Geschmacke. Sie erstarrt weder bei — 20° C., noch büsst sie etwas von ihrer Leichtbeweglichkeit ein. Sie ist in hohem Grade flüchtig und verdampft bei allen Temperaturen; der Oelfleck, welchen sie auf Papier erzeugt, ist schon nach einigen Augenblicken verschwunden. Sie siedet bei 182° C. Da nach Fritzsche der Siedepunkt des Anilins bei 228° liegt, so wurde der Versuch sorgfältigst zu verschiedenen Malen wiederholt. — Mit einem brennenden Körper berührt, entzündet sich das Oel und brennt mit glän-

---

* Centralbl. 1840. S. 430 u. 1841. S. 321 ff.

** Centralbl. 1842. S. 536 und 638.

Digitized by Google

zender Flamme unter reichlicher Ausscheidung von Kohle. Das farblose Kyanol wird an der Luft schnell gelb, braun und verwandelt sich endlich in einen dunkeln, harzartigen Körper. Bei hohen Temperaturen scheint diese Veränderung noch schneller zu gehen, weshalb es zweckmässig ist, dasselbe in einem Strome von Wasserstoffgas oder Kohlensäure zu destilliren.

Das Kyanol ist schwerer, als Wasser; sein spec. Gew. ist 1,020 bei einer Temperatur von 16° C. Das nur durch Destillation gereinigte Kyanol ist merkwürdiger Weise etwas leichter, als Wasser.

Mit Aether und Alkohol lässt sich das Kyanol in jedem Verhältnisse mischen, eben so mit Methyloxydhydrat, Aceton, Aldehyd, Schwefelkohlenstoff, fetten und ätherischen Oelen. Auch von Wasser wird es in kleiner Menge aufgenommen, so wie es seinerseits wieder etwas Wasser auflöst. Aether entzieht dem Wasser das aufgelöste Oel. Eben so scheidet es sich durch Zusatz von reinen oder kohlensauren Alkalien, von Chlornatrium und schwefelsaurer Bittererde ab.

In seinem Verhalten gegen Wasser unterscheidet sich das aus oxalsaurem Salze dargestellte Kyanol auf eine sehr auffallende Weise von dem nur durch Destillation gereinigten. Diess letztere löst sich in ausserordentlicher Menge im W. und nimmt ebenfalls eine sehr grosse Quantität Wassers auf, nach einem Versuche bei 12° 45 p. c., d. h. mehr als dreimal so viel, als zu Bildung eines einfachen Hydrats gehören würde.

Das reine Kyanol löst sich in Wasser um so mehr, je höher die Temperatur; eine siedend gesättigte Auflösung wird beim Erkalten milchweiss, indem sich das Oel ausscheidet. Das Kyanol dagegen, welches noch den riechenden Körper enthält, zeigt eine ganz ähnliche Anomalie, wie sie Geiger beim Coniin beobachtet hat. Eine kalt gesättigte Lösung des Oels in Wasser, oder des Wassers in Oel, trübt sich schon beim Erwärmen mit der Hand. Diese Trübung vermehrt sich mit der Erhöhung der Temperatur; im Augenblick, wo die Flüssigkeit ins Sieden geräth, scheidet sie sich vollständig in zwei Schichten, von denen die untere vorzugsweise Wasser, die obere vorzugsweise Oel ist. — Eine ähnliche Erscheinung zeigt die Auflösung der riechenden Base in Wasser, wenn man Schwefelsäure oder Oxalsäure allmälig in kleinen Mengen zusetzt; das Oel scheidet sich sogleich in Tropfen ab; erst wenn die Säure im Ueberschusse vorhanden ist, wird die Flüssigkeit wieder klar. Das reine Kyanol zeigt diese Erscheinung nicht.

Die Basis besitzt weder für sich, noch in wässeriger Lösung, die mindeste Reaction auf Curcuma oder geröthetes Lakmuspapier. Dagegen färbt die wässerige Lösung das violette Pigment der Georgine deutlich grün. — Ein mit Chlorwasserstoffsäure befeuchteter Glasstab hüllt sich in weisse Nebel, wenn er über Kyanol gehalten wird. Eben so verhält sich Salpetersäure, obwohl in geringerem Grade.

Aehnlich den ätherischen Oelen löst die Basis Schwefel und

Digitized by Google

zwar beim Erwärmen in ausserordentlicher Menge. Beim Erkalten schiesst er daraus in glänzenden Prismen wieder an. Auch Phosphor wird, obwohl weniger, aufgelöst, nicht aber Arsenik. Ferner löst sie Camphor und Colophonium, Copal dagegen kann unter dem Oele geschmolzen werden, ohne dass es etwas davon aufnimmt. Caoutschuk wird nur wenig von Kyanol angegriffen, selbst beim Sieden. — Es coagulirt Eiweiss ähnlich der Karbolsäure.

Das Licht wird von Kyanol stark zerstreut und gebrochen, sein Brechungsexponent, durch Messung der kleinsten Ablenkung bestimmt, ist 1,577. Die Base ist ein sehr schlechter Leiter der Elektricität, wenn ihr überhaupt diese Eigenschaft zukommt.

Von den Reactionen, welche das Kyanol in Berührung mit andern Körpern erzeugt, wurde bereits der Färbung erwähnt, welche es einer Auflösung von unterchlorigsaurer Kalkerde, überhaupt unterchlorigsauren Alkalien ertheilt. Sie verbreitet sich in violetten Wolken von dem kleinsten Oeltropfen aus durch die ganze Flüssigkeit. Diese Farbe ist jedoch sehr ephemerer Natur; schon nach wenigen Minuten überzieht sich die Flüssigkeit mit einer schillernden Haut und die blaue Farbe geht allmälig in eine schmutzigrothe über. Kyanolsalze färben sich ebenfalls blau, aber noch viel vorübergehender. Säuren verwandeln die blaue Farbe augenblicklich in Roth. Eine alkoholische Lösung von Kyanol erzeugt die Farbe weniger intensiv, eine ätherische gar nicht. Enthält das Kyanol Leukol, so lässt sich diess leicht an den braunen Oeltropfen erkennen, welche auf der homogenen blauen Flüssigkeit schwimmen. Gegenwart von viel Ammoniak verhindert die blaue Reaction begreiflich.

Ganz eben so verhielten sich zu diesem Ende vom Verf. dargestelltes Krystallin, Anilin und Benzidam.

Nicotin, Coniin, Chinoilin, Sinnamin geben mit unterchlorigsauren Salzen keine der erwähnten ähnliche Reaction. Naphthalidam nimmt eine schwach violette Tinte an, welche indessen mit der Kyanolreaction nicht verwechselt werden kann.

Runge hat als weiteres Reagens auf Kyanol, die Eigenschaft seiner Salze bezeichnet, Fichtenholz und das Hollundermark intensiv gelb zu färben. Kyanol für sich besitzt diese Eigenschaft nicht. Die sauren Auflösungen von Krystallin, Anilin und Benzidam zeigten dieselbe Erscheinung. Indessen ist auf solche Färbungen im Allgemeinen kein grosses Gewicht zu legen; Leukolsalze, welche nach Runge diese Farbe nicht hervorbringen sollen, bewirken sie nichtsdestoweniger nach einiger Zeit ebenfalls, auch Coniin-, Sinnamin- und Chinoilinsalze färben das Fichtenholz schwach gelb und die Salze des Naphthalidams besitzen diese Eigenschaft in vielleicht noch höherem Grade, als die Kyanolsalze selbst.

Als charakteristisch für Anilin hat Fritzsche sein Verhalten gegen eine wässrige Lösung von Chromsäure angegeben. Diese bringt sowohl in Anilin selbst, als in den Lösungen seiner Salze, einen Nie-

Digitized by Google

derschlag hervor, der je nach der Concentration der gefällten Flüssigkeit eine grüne, blaue oder schwarze Farbe hat. Dasselbe Verhalten zeigten Krystallin, Benzidam und Kyanol. Dieselbe Reaction auf Chromsäure bringt übrigens auch das Naphthalidam und seine Salze hervor, von den übrigen mehrfach genannten Basen keine.

Eisenoxydsalze sowohl als Oxydulsalze werden von Kyanol unter Ausscheidung von Eisenoxyd oder Eisenoxydulhydrat zersetzt. Eben so wird aus schwefelsaurer Thonerde und Zinkvitriol Thonerde und Zinkoxyd ausgeschieden.

In einer Auflösung von schwefelsaurem Kupferoxyd entsteht durch Kyanol eine zeisiggrüne krystallinische Fällung, die sich unverändert auf 100° C. erwärmen lässt und höchst wahrscheinlich eine Doppelverbindung von schwefelsaurem Kupferoxyd und Kyanol ist. Mit Chlorkupfer entsteht derselbe Niederschlag, welcher sich aber, besonders bei Ueberschuss der Kupferlösung, schnell schwärzt. Aehnliche Doppelverbindungen werden durch Kyanol aus den Lösungen des Quecksilberchlorids, Platinchlorids, Palladiumchlorids und Goldchlorids gefällt. Das Quecksilberdoppelsalz ist weiss, Platin- und Palladiumsalz prachtvoll orangegelb. Der Niederschlag, welcher in einer Goldlösung entsteht, ist rothbraun, von der Farbe des Ferrocyankupfers. Mischt man Goldchlorid mit chlorwasserstoffsaurem Kyanol, so erhält man eine gelbe Fällung, welche aber schon nach einigen Augenblikken eine schmutzige, rothbraune Farbe annimmt.

In Auflösungen von Zinnchlorid und Chlorantimon entstehen durch Kyanol reichliche weisse, käsige Fällungen. Neutrales und basisches essigsaures Bleioxyd werden nur schwach getrübt. Salpetersaures Silberoxyd und Quecksilberoxydul, Nickel-, Kobalt-, Mangan- und Chromsalze werden von Kyanol nicht gefällt, eben so wenig Chlorbaryum, Chlorcalcium und schwefelsaure Magnesia. Auch Cyankalium, Ferrocyankalium und Schwefelcyankalium werden von Kyanol nicht verändert. Dagegen wird die Base von Galläpfelinfusion in braungelben Flocken niedergeschlagen, welche sich in heissem Wasser und Alkohol lösen.

Salze. Keine der übrigen organischen Basen dürfte das Kyanol in der Leichtigkeit übertreffen, mit welcher es krystallisirbare Verbindungen eingeht. Auch in dieser Beziehung unterscheidet sich indessen die völlig reine Base von der mit dem Riechstoffe noch gemischten; denn während letztere mit mehreren Säuren sich auf keine Weise zum Krystallisiren bringen lässt, braucht die erstere nur mit ihnen zusammengebracht zu werden, um sogleich zu einem weissen, krystallinischen Brei zu gestehen. Durch Krystallisation aus Alkohol oder siedendem Wasser erhält man ausgebildetere, völlig geruchlose Krystalle dieser Salze, welche frisch bereitet fast alle weiss sind, an der Luft aber, besonders in feuchtem Zustande, schnell rosenroth werden.

Bemerkenswerth ist die grosse Sättigungscapacität des Kyanols, sein Atomgewicht (1174,6) ist nächst dem des Nicotins (1035,4) das kleinste von sämmtlichen organischen Basen.

Digitized by Google

Die Kyanolsalze werden von den Alkalien mit grosser Leichtigkeit zersetzt, das Kyanol scheidet sich hierbei in farblosen Tropfen aus. Auch Ammoniak bewirkt diese Ausscheidung, beim Sieden dagegen treibt Kyanol das Ammoniak aus seinen Verbindungen aus. In den Wasserstoffsäuresalzen ist das Kyanol direct mit der Säure verbunden, mit den Sauerstoffsäuren vereinigt es sich unter Hinzuziehung der Elemente des Wassers, analog den übrigen organischen Basen und dem Ammoniak. Das Kyanol zersetzt sich nicht mit oxalsaurem Aethyloxyd; Kaliumamalgam zerlegt die neutralen Kynolsalze, unter Entwicklung von Wasserstoffgas und Ausscheidung von Kyanol.

Schwefelsaures Kyanol erhält man durch Auflösung des rohen Oeles in Aether und Zusatz von einigen Tropfen concentrirter Schwefelsäure. Die ganze Flüssigkeit gesteht zu einem weissen Krystallbrei. Durch Auswaschen mit absolutem Alkohol kann alles noch beigemengte Leukol entfernt werden. Den ausgewaschenen Krystallbrei löst man in siedendem absolutem Alkohol auf, wodurch auch die letzte Spur von Ammoniak, welches das rohe Oel noch enthielt, entfernt wird. Das Salz ist in Aether unlöslich, schwierig in absolutem, leichter in verdünntem Alkohol, in Wasser, besonders in siedendem, ausserordentlich löslich. Die siedend gesättigte Lösung erstarrt beim Erkalten. Beim freiwilligen Verdampfen setzt sich das schwefelsaure Salz in Rinden an der Schale an, ohne dass sich eine bestimmte Krystallform hätte wahrnehmen lassen. Die Auflösung reagirt sauer und wird an der Luft schnell roth; ein Strom von Schwefelwasserstoffsäure entfärbt sie wieder, unter Abscheidung von Schwefel. Das schwefelsaure Kyanol kann ohne Zersetzung im Wasserbade getrocknet werden. Es nimmt hierbei eine blasse Rehfarbe an. Bei höherer Temperatur wird es zersetzt, es entweicht anfangs Kyanoldampf, dann schweflige Säure, während eine aufgeblasene, schwer verbrennliche Kohle zurückbleibt. Es enthält 28,72 p. c. SO_3. Zinin fand im schwefelsauren Benzidam 28,99, die Formel $C_{12}H_{14}N_2, SO_3, H_2O$ fordert 28,024.

Oxalsaures Kyanol wird am einfachsten durch Vermischen einer weingeistigen Lösung von Oxalsäure mit Kyanol dargestellt. Der ausgewaschene Krystallbrei wird in möglichst kleiner Menge siedenden Wassers gelöst; beim Erkalten schiessen glänzende, sternförmig vereinigte, schiefe, rhombische Säulen an. Diese Krystalle sind in Aether unlöslich, in absolutem Alkohol schwierig löslich. In Wasser lösen sie sich leicht. Die Auflösung röthet Lakmus, und färbt sich schnell an der Luft, unter Absatz eines braunrothen Pulvers. Das oxalsaure Salz kann nicht bei 100° getrocknet werden, es färbt sich gelb und Kyanol entweicht. Achttägiges Trocknen im Wasserbade reichte nicht hin, um es zu einem constanten Gewicht zu bringen. Man verbrannte daher das lufttrockne Salz:

	Kyanolsalz.	Anilinsalz n. Fritzsche.
C	61,251	61,33
H	6,044	5,77

Die Formel fordert 61,074 C und 5,741 H.

Digitized by Google

Salpetersaures Kyanol. Aus einer Mischung von verdünnter Salpetersäure mit Kyanol schiesst das Salz nach einiger Zeit in concentrisch vereinigten Nadeln an, welche sich durch Pressen zwischen Fliesspapier rein und trocken erhalten lassen. Die Mutterlauge ist roth gefärbt, und die Wände der Schale bedecken sich mit einer blauen Efflorescenz, so dass man eine Kobaltlösung vor sich zu haben glaubt. Vorsichtig erhitzt, schmelzen die Krystalle und verwandeln sich in einen farblosen Dampf, welcher beim Erkalten die Wände des Gefässes mit einem feinen Ueberzuge von Krystallblumen überzieht. Bei diesem Schmelzen wird nur eine geringe Menge des Salzes, unter Entwicklung von salpetriger Säure, zersetzt Auf einem Platinbleche schnell erhitzt, entweicht Kyanol und das Salz verkohlt sich. Vermischt man gewöhnliche concentrirte Salpetersäure mit Kyanol, so erstarrt die ganze Flüssigkeit zu einer rosenrothen Krystallmasse. Hat man aber zu concentrirte Säure angewendet, oder ist die Mischung zu heiss geworden, so nimmt die Flüssigkeit plötzlich eine dunkle Farbe an und es vollendet sich eine Metamorphose, auf welche man weiter unten zurückkommen wird.

Chlorwasserstoffsaures Kyanol wird durch directes Zusammenbringen von wasserfreiem Kyanol mit starker Salzsäure als Krystallbrei erhalten. Durch Umkrystallisiren aus Wasser oder Weingeist, in denen es leicht löslich ist, schiesst es in feinen Nadeln von stechendem Geschmacke an. Aus dem stark riechenden Kyanol konnte man dieses Salz kaum krystallinisch erhalten. Die Base mit Salzsäure gemischt erstarrte nach einiger Zeit zu einem klebrigen Syrup. Löst man das riechende Oel in Aether, in welchem das chlorwasserstoffsaure Salz unlöslich ist, und leitet einen Strom trockner Salzsäure hindurch, so theilt sich die Flüssigkeit sogleich, indem das salzsaure Salz in Form eines schweren, zähen Liquidums den Boden bedeckt, allein man erhält keine Krystalle. — Das chlorwasserstoffsaure Kyanol lässt sich unverändert sublimiren. Es ist von Fritzsche und Zinin übereinstimmend $= C_{12} H_{14} N_2, Cl_2 H_2$ gefunden worden.

Kyanolplatinchlorid wird einfach durch Vermischen von Kyanol, Chlorwasserstoffsäure (im Ueberschusse) und Platinchlorid dargestellt. Nach einigen Augenblicken gesteht die Mischung zu einem Krystallbrei von oraniengelber Farbe. Vermischt man die salzsaure Kyanollösung vor dem Zusatze des Platinchlorids mit ihrem gleichen Volumen Alkohol, so dauert die Ausscheidung etwas länger, allein man erhält alsdann das Platinsalz in schönen, feinen Nadeln krystallisirt. Die Krystalle wurden mit einer Mischung von Alkohol und Aether, worin sie ziemlich unlöslich sind, gewaschen und bei 100° getrocknet.

C	24,153	16	910,25	24,282
H	2,674	16	99,83	2,666
N	—	2	177,04	4,722

Digitized by Google

Cl	34,816	6	1327,95	35,425
Pt	32,890	1	1233,50	32,905
			3748,57	100,000

Kyanolquecksilberchorid erhält man durch Vermischen von Sublimat mit einer weingeistigen Lösung von Kyanol als ein zartes, weisses Pulver, das nach einiger Zeit krystallinische Beschaffenheit annimmt. Durch Waschen mit Wasser, worin es wenig löslich ist, erhält man es rein. Dieses Salz verändert bei 100° seine Farbe nicht, allein es entweicht, obwohl sehr langsam, Kyanol. Es enthält *lufttrocken*:

C	14,197	12	910,250	14,448
H	—	14	87,357	1,387
N	—	2	177,040	2,811
Cl	20,356	6	1327,950	21,078
Hg	60,630	3	3797,460	60,276
			6300,057	100,000

Diese Verbindung unterscheidet sich demnach hinsichtlich ihrer Constitution von dem Platindoppelsalze, indem die Basis direct mit dem Quecksilberchlorid verbunden ist; sie gleicht in dieser Beziehung der von Ortigosa untersuchten, entsprechenden Nikotinverbindung, so wie dem Thiosinamminquecksilberchlorid, welches Varrentrapp und Will analysirt haben.

Das Kyanolquecksilberchlorid ist in siedendem Alkohol etwas löslich und fällt beim Erkalten wieder krystallinisch nieder. Auch von Chlorwasserstoffsäure wird es gelöst. Hat man zu wenig Salzsäure zugesetzt, so schmilzt der ungelöste Theil beim Erwärmen zu einem rothen Oele, welches den Boden der Röhre bedeckt. Durch Zusatz von mehr Salzsäure erhält man aber wieder eine klare Lösung, aus der sich beim Erkalten schöne, weisse Krystalle absetzen.

Durch Sieden mit Wasser wird die Quecksilberverbindung theilweise zersetzt, Kyanoldämpfe entweichen, und es scheidet sich ein citronengelbes, zu Boden sinkendes Pulver aus, ähnlich dem gelben Körper, welchen Kane durch Kochen des Quecksilberchloridamids erhielt. Beim Erkalten der Flüssigkeit scheidet sich scheinbar unverändertes Kyanolquecksilberchlorid aus.

Die übrigen Kyanolsalze wurden nicht weiter untersucht. Phosphorsaures Kyanol wird als krystallinische Masse, beim Zusammenbringen von wasserfreiem Kyanol mit gewöhnlicher Phosphorsäure, erhalten. Es ist in Wasser und Weingeist leicht löslich. — Eben so erstarrt eine Mischung von Kyanol mit Weinsäure. Aus der heissen, wässerigen Lösung schiesst das Salz in langen Nadeln an. — Das schwefligsaure Salz krystallisirt schon, wenn man ein mit Kyanol befeuchtetes Uhrglas über eine Flasche hält, aus der sich schweflige Säure entwickelt. — Versetzt man Kyanol mit einem Ueberschusse weingeistiger Lösung von Picrinsalpetersäure, so entsteht eine citronengelbe Fällung von picrinsalpetersaurem Kyanol. Der Niederschlag

Digitized by Google

ist in siedendem Alkohol löslich und krystallisirt daraus beim Erkalten. — Concentrirte Essigsäure, Blausäure und Kieselfluorwasserstoffsäure mit wasserfreiem Kyanol zusammengebracht erzeugen keine Krystalle.

Bemerkenswerth ist die Neigung des Kyanols, mit den Chloriden mehrerer Metalle Doppelverbindungen einzugehen. Ausser den bereits erwähnten bildet es auch mit Zinnchlorür und Chlorantimon derartige Verbindungen. Sie werden erhalten, wenn man die Niederschläge, welche Kyanol in den Auflösungen der Chloride hervorbringt, in verdünnter heisser Chlorwasserstoffsäure löst. Beim Erkalten erhält man wohlausgebildete Krystalle, besonders der Zinnverbindung.

Weniger leicht bilden sich Doppelverbindungen der Sauerstoffsalze. Durch Vermischen von schwefelsaurem Kupferoxyd mit Kyanol schlägt sich zwar ein Doppelsalz nieder, welches jedoch nicht in wohlausgebildeten Krystallen zu erhalten war, auch sich leicht zersetzte. Schwefelsaures Kupferoxyd oder Nickeloxyd, welche sich so leicht mit schwefelsaurem Ammoniak verbinden, schossen stets gesondert aus ihren Mischungen mit schwefelsaurem Kyanol an.

Nicht glücklicher war H. in der Darstellung von Alaun. Eine Mischung von schwefelsaurer Thonerde mit schwefelsaurem Kyanol erstarrt nach einiger Zeit zu einer verwirrten Krystallmasse, in der sich keine Octaëder entdecken liessen. Schwefelsaures Eisenoxyd mischt sich mit schwefelsaurem Kyanol zu einer dunkelrothen Flüssigkeit, indem sich die Basis oxydirt. Aus der Mischung schiessen nach einiger Zeit Krystalle von schwefelsaurem Eisenoxydul an.

Zersetzungsproducte des Kyanols. Das Kyanol ist ausgezeichnet durch eine grosse Mannichfaltigkeit verschiedener Zersezungen, welche es durch andere Körper erleidet.

Es wurde bereits des blauen Niederschlags erwähnt, den eine wässerige Lösung von Chromsäure in den Kyanollösungen erzeugt. Bringt man wasserfreies Kyanol mit trockener Chromsäure zusammen, so entzündet es sich und verbrennt mit leuchtender Flamme und sehr angenehmem Geruche, unter Zurücklassung von Chromoxyd. Aehnliche blaue Körper, wie durch Chromsäure, werden durch alle Oxydationsmittel aus dem Kyanol gebildet; schon an der Luft überzogen sich häufig die Gefässe mit einem blaugrünen Ueberzuge.

(Beschluss folgt.)

Kleinere Mittheilungen.

Neue Säure des Chroms. Giesst man nach Barreswil oxydirtes Wasser, welches sein 10—15faches Vol. Sauerstoff enthält, in Chromsäurelösung, so wird diese sogleich tief indigblau, doch verschwindet die Färbung schnell wieder unter Sauerstoffentwicklung. Giesst man saures oxydirtes Wasser in die Röhre des von Gay-Lussac & Thénard zur Analyse organischer Substanzen angegebenen Apparates und bringt mittels des bekannten Hahnes kleine

Digitized by Google

Stückchen saures chromsaures Kali hinein, so entwickeln sich auf jedes Aeq. des Salzes 4 Aeq. Sauerstoff, von denen 3 durch die Chromsäure, eines durch das oxydirte Wasser geliefert werden. Diess führt auf die Formel $C_{22} O_7$ für die Ueberchromsäure. Die neue Säure lässt sich nicht isoliren; sie ist nicht nur in Wasser, sondern auch in Aether mit intensiv blauer Farbe löslich. Letztere Lösung ist die stabilste. Man erhält sie leicht, wenn man Baryumhyperoxyd nach THÉNARD in Salzsäure löst, die Lösung mit einer Schicht Aether übergiesst, nach und nach eine Lösung von saurem chromsaurem Kali zusetzt und umschüttelt. Das Wasser entfärbt sich und der Aether nimmt die Ueberchromsäure auf. Beim Verdunsten der ätherischen Lösung entwickelt sich Sauerstoff, und Chromsäure bleibt zurück. Noch rascher geschieht die Zersetzung in Gegenwart starker Basen. Ammoniak und Pflanzenalkaloide können jedoch, in Alkohol und Aether gelöst, in Verbindung mit der Ueberchromsäure bestehen. Das stabilste ist das in Alkohol lösliche, in Aether unlösliche Chininsalz, welches man ohne Zersetzung trocknen kann. — Unter ähnlichen Umständen giebt die Vanadinsäure eine intensiv rothe Uebervanadinsäure. (*Compt. rendus XVI. p.* 1085.)

Trennung des Ceroxyds vom Didymoxyd. Nach L. C. BONAPARTE wird Ceroxyd aus seiner Lösung in concentrirter Salpetersäure durch Baldriansäure gefällt, ohne eine Spur Didymoxyd mitzunehmen. Das reine Ceroxyd erscheint nach dem Ausglühen als sehr blassgelbes Pulver. Dagegen bleibt in der Auflösung neben dem Didymoxyd noch Ceroxyd zurück. Das baldriansaure Didymoxyd ist jedoch in Wasser, und besonders schwachen Säuren weit löslicher, als das Ceroxydsalz. Uebrigens darf man, um reines Ceroxyd darzustellen, nicht etwa statt der freien Baldriansäure ein baldriansaures Salz nehmen, denn dann wird das Didymoxyd mitgefällt. (*Compt. rendus XVI. p.* 1008.)

Buttersäurebildung. ERDMANN und MARCHAND haben bei der Gährung verschiedener Samen unter W. die Bildung von Butters. beobachtet. Bei dieser Gährung, wobei die Luft nicht vollkommen ausgeschlossen wurde (da durch Ausschliessung derselben der Process sich sehr verzögerte, wenngleich in den Resultaten nicht veränderte), entwickelte sich anfangs reines Kohlensäuregas, später Kohlensäure und Wasserstoffgas im Volumenverhältnisse 2 : 1 (bei weissen Bohnen; bei Weizen anfangs 3 : 2, dann 2 : 1, zuletzt 3 : 1). Nach mehreren Wochen erst hört die Gasentwicklung auf; die Flüssigkeit riecht dann nach ranziger Butter und entwickelt mit Kali Ammoniak. Durch Destillation mit Phosphorsäure isolirt man leicht die Buttersäure und überzeugt sich durch Darstellung des Barytsalzes von deren Identität. Maiskörner entwickelten bei 2 Monat langem Stehen unter Wasser nur sehr wenig Kohlensäure und gaben kaum Spuren von Buttersäure. (*J. f. prakt. Chem. XXIX. pag.* 465—467.)

Thiosinammin nennen VARRENTRAPP und WILL das Senfölammoniak, an dem sie deutliche basische Eigenschaften nachgewiesen haben. Es absorbirt Chlorwasserstoffgas und wird durch Quecksilberchlorid und Platinchlorid gefällt. Die Platinchloridverbindung ist $= C_8 H_{16} N_2 S_2, Cl_2 H_2 + Pt Cl_4$. Die Quecksilberverbindung $= C_4 H_8 N_2 S + Hg_2 Cl_4$. Den durch Entschwefelung des Thiosinammins mittels Bleioxydhydrat erhaltenen ebenfalls stark basischen Körper nennen sie Sinammin; er bildet durchsichtige, ver-

Digitized by Google

witternde sehmelzbare Krystalle, zersetzt sich bei 200° unter Ammoniakentwicklung u. Hinterlassung einer harzartigen, ebenfalls bas. Masse. Sowohl letztere, als das Sinammin selbst werden von Quecksilberchlorid und Platinchlorid gefällt. Das Sinammin zersetzt Ammoniaksalze und fällt Metallsalze, giebt aber keine krystallisirbaren Verbindungen. Es ist = $C_4 H_6 N_2$ oder $C_8 H_{12} N_4$. (*Geiger's Handb. der Pharmacie Bd. I. pag.* 1172.)

Anzeiger.

Die Gebühren für die Zeile oder deren Raum sind 2 Ngr. — Alle angezeigten Bücher sind durch ***Leopold Voss*** in ***Leipzig*** zu beziehen.

Bei **H. Hotop** in **Cassel** ist erschienen und in allen Buchhandlungen vorräthig:

GRUNDZÜGE
einer speculativen Einleitung
zur
CHEMIE.
Dargestellt
von **Dr. Heinrich Carl Geubel.**
Gross 8., eleg. br. — Preis: 15 Sgr.

Bei **Ludwig Oehmigke** in **Berlin** ist eben erschienen:

Vollständige Sammlung aller Gesetze und Verordnungen, welche in Bezug auf das Apothekenwesen für die Königlich Preussischen Staaten erlassen sind. Herausgegeben vom Prof. Dr. Lindes, Vorsteher des pharmaceutischen Instituts in Berlin. Zweite vermehrte und verbesserte Auflage. Broschirt, Preis 2¼ Rthr.

Bei der regen Theilnahme, welche gegenwärtig die materiellen Interessen des Apothekerstandes, und gewiss nicht mit Unrecht finden, möchte das Erscheinen der zweiten Auflage eines Werkes doppelt willkommen sein, welches diesem ausschliesslich gewidmet ist, und seine Aufgabe bereits in der ersten Ausgabe auf so rühmliche Weise gelöst hat, dass dasselbe auf Veranlassung des hohen Ministerii der Medicinal-Angelegenheiten von sämmtlichen Regierungen des Staats in den Amtsblättern zur Anschaffung empfohlen wurde; eine Auszeichnung, welche das Werk in seiner jetzigen vermehrten und verbesserten Gestalt wohl um so mehr verdienen dürfte.

Bei **Voigt & Mocker** in **Würzburg** ist erschienen und kann durch alle Buchhandlungen bezogen werden:

Osann, Dr. G. W., neue Beiträge zur Chemie und Physik. Mit galvanokaustischen Abbildungen. Ir Bd. 1e Lieferung. 8. broch. 10 Ngr. (8 gGr.) 36 kr.

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Hirschfeld.**

Digitized by Google

Pharmaceutisches Central Blatt.

11. Octbr. 1843. № 46.

Redaction: Dr. A. Weinlig.

INHALT. Ueber das Kyanol oder Krystallin (Anilin, Benzidam) von Hofmann. (Beschluss.) — Ueber die schwefelsauren Chromoxydsalze, von Schroetter. — Ueber das Chromchlorid, von Moberg. — Ueber Borstickstoff (*Aethogen*) und Borstickstoffmetalle (*Aethonide*) von Balmain.

KL. MITTH. Ueber das Olivil, von Sobrero. — Hydrat des kohlensauren Kalks. — Bestandtheile der *Canella alba* n. W. Meyer u. v. Reiche. — Aetherisches Oel von *Pinus Abies*.

Ueber das Kyanol oder Krystallin (Anilin, Benzidam) von Hofmann. (Beschluss.)

Die Sauerstoffverbindungen des Chlors erzeugen mit dem Kyanol die von Fritzsche beschriebenen violettblauen Flecke. Weitere Einwirkung der chlorigen Säuren erzeugt das von Erdmann beschriebene Chloranil; letzteres entsteht unmittelbar ohne vorherige Blaufärbung, wenn man eine weingeistige Kyanollösung mit starker Salzsäure versetzt und in die siedende Mischung kleine Krystalle von chlorsaurem Kali wirft. In der That sind auch aus dem Kyanol nur $N_2 H_6$ als Ammoniak abgeschieden (welches auch durch Kalk aus der Mutterlauge entwickelt wird) und H_8 durch Cl_8 vertreten, um 2 At. Chloranil ($C_6 Cl_4 O_2$) zu bilden.

Leitet man Chlorgas in wasserfreies Kyanol, so schwärzt sich das Oel augenblicklich unter beträchtlicher Wärmeentwickelung und Bildung von Chlorwasserstoffsäure. Nach einigen Augenblicken hat es sich in eine zähe, theerartige Masse verwandelt, welche die Mündung der Gasröhre verstopft. Man muss daher das Oel entweder mit Wasser mischen, oder eine Lösung desselben in Alkohol oder Chlorwasserstoffsäure dem Chlorstrome aussetzen. In diesem Falle wird die Flüssigkeit im Anfange blau, dann violett, endlich schwarz; es scheidet sich dieselbe theerartige Materie aus, die aber nun in der Flüssigkeit suspendirt bleibt. Nach einigen Stunden unterbrach man die Action des Chlors und liess die Flüssigkeit erkalten, wobei sich die schwarze Masse in Gestalt eines spröden Harzes am Boden sammelte,

Digitized by Google

während sich in dem klar gewordenen Liquidum dünne Krystallflitter in äusserst geringer Menge ausschieden. Die harzige Masse brachte man zerrieben mit etwas Wasser in eine Retorte. Bei der Destillation verflüchtigte sich zuerst mit den Wasserdämpfen ein Körper, welcher sich zu weissen Schuppen consolidirte, die auf dem Destillate in der Vorlage schwammen.

Diese Krystalle, welche einen eigenthümlichen Geruch besitzen, sind in kaltem Alkohol und siedendem Wasser löslich. Die Lösung reagirt nicht sauer. Mit Kali in eine Retorte gebracht, gingen sie schon bei sehr gelindem Erwärmen mit den Wasserdämpfen unverändert wieder über. Der Körper ist jedenfalls ERDMANN's Chlorindatmit. — Derselbe Körper scheint gebildet zu werden, wenn man Kyanol mit Manganhyperoxyd und Chlorwasserstoffsäure destillirt, wenigstens besitzt das übergehende Product alle Eigenschaften des genannten.

Wenn bei der Destillation der durch die Einwirkung des Chlors auf Kyanol erhaltenen, theerartigen Masse, das Wasser mit dem flüchtigen, festen Producte übergegangen ist, geräth sie in Fluss und stösst bei steigender Temperatur Chlorwasserstoffsäure aus, während gleichzeitig in kleinen Tropfen ein gelbes, sehr widerlich riechendes Oel destillirt, welches in dem Retortenhalse zu einer krystallinischen Masse erstarrt. In der Retorte bleibt eine poröse Kohle zurück. Man löste die Krystalle in Kali auf. Die Lösung wurde mit Salzsäure versetzt, welche einen Niederschlag von weissen Flocken erzeugte. Diese Flokken sind nichts Anderes, als ERDMANN's Chlorindoptensäure (Chlorophenissäure von LAURENT). Man wusch sie, bis alle Chlorwasserstoffsäure entfernt war, vertheilte sie in Wasser, und setzte tropfenweise Ammoniak bis zur völligen Lösung zu. In dieser Lösung brachte salpetersaures Silberoxyd den charakteristischen, voluminösen, citronengelben Niederschlag hervor, welcher die chlorindoptensäure auszeichnet. Mit schwefelsaurem Kupferoxyd entstand eine purpurviolette, in Alkohol etwas lösliche Fällung. Bleisalze und Quecksilberchlorid wurden weiss niedergeschlagen.

Die Bildung des Chlorindatmits und der Chlorindoptensäure aus Kyanol kann nicht auffallen. Beide Körper enthalten eine gleiche Anzahl von Kohlenstoffäquivalenten, wie die Basis; der Wasserstoff ist zum Theil durch Chlor ersetzt, zum Theil, kann man sich vorstellen, mit dem Stickstoff in der Form von Ammoniak ausgetreten.

Wenn man wasserfreies Kyanol mit starker Chlorwasserstoffsäure versetzt und in die siedende Mischung eine beträchtliche Menge von chlorsaurem Kali wirft, so erfolgt eine sehr lebhafte Reaction und man erhält das Chloranil mit einer rothen, harzigen Materie verunreinigt. Durch Kochen mit Weingeist lässt sie sich von dem Chloranil trennen. Wird die weingeistige Lösung der Destillation unterworfen, so sublimirt, wenn der Weingeist übergegangen ist, aus der schmelzenden Masse noch eine kleine Menge Chloranils, alsdann entwickeln sich salzsaure Dämpfe und in dem Retortenhalse erstarrt eine krystallinische Materie von ähnlichem Geruche und Verhalten wie die

Digitized by Google

Chlorindoptensäure. Der Bildungsweise nach zu urtheilen, ist dieser Körper Erdmann's gechlorte Chlorindoptensäure (Chlorophenussäure von Laurent).

Die Bromindoptensäure (Laurent's Bromophenissäure) hat Hofmann bis jetzt nicht darstellen können. Die Einwirkung des Broms bedingt eine andere Zersetzungsweise, als die des Chlors. Setzt man Bromwasser zu einer Auflösung des Kyanols in Salzsäure, so entsteht sogleich, unter reichlicher Bildung von Bromwasserstoffsäure, eine Fällung, weiss, mit einem Stiche ins Bläuliche und schnell krystallinisch werdend. Keine der übrigen, öligen Basen zeigt eine ähnliche Erscheinung.

Der ausgeschiedene Körper ist keine Bromindoptensäure, sondern die Verbindung, welche von Fritzsche Bromaniloid genannt worden ist. Ihre Zusammensetzung ist C_{12} (H_8 Br_6) N_2, also Kyanol, in welchem 3 Aequivalente Wasserstoff, durch eine entsprechende Anzahl von Bromäquivalenten ersetzt sind. Man erhält denselben Körper ebenfalls durch Sieden von Kyanol mit überschüssigem Bromwasser. Er bedeckt den Boden des Gefässes als eine Schicht dunkeln Oeles. Nach dem Erkalten giesst man die Auflösung von Bromwasserstoffsäure aus, spült die erstarrte Masse mit Wasser ab und löst sie in siedendem Alkohol. Beim Filtriren scheidet sie sich gewöhnlich schon in der Trichterröhre als eine seidenartige, strahlige Krystallmasse aus. Eben so bedeckt sie beim Sublimiren die Gefässwände.

Jod löst sich in Kyanol mit Leichtigkeit auf. Nach einiger Zeit scheiden sich aus der braunen Flüssigkeit weisse, sehr wohl ausgebildete längliche Tafeln aus von jodwasserstoffsaurem Kyanol, welches man rein erhält, wenn man die braune Lösung von Fliesspapier einsaugen lässt und die Krystalle mit Aether abspült. Dieselbe Zersetzung beobachtete Fritzsche bei dem Anilin. Die Mutterlauge des Salzes enthält noch eine jodhaltige Verbindung, die bis jetzt nicht weiter untersucht wurde.

Versetzt man die wasserfreie Basis mit einigen Tropfen rauchender Salpetersäure, so nimmt die Flüssigkeit sogleich eine tiefblaue Farbe an, deren Schönheit sich nur mit der einer Auflösung von Kupferoxyd-Ammoniak vergleichen lässt. Beim gelindesten Erwärmen geht diese blaue Farbe in Gelb über, und nun beginnt eine von ausserordentlicher Wärmeentwickelung begleitete, heftige Reaction, welche sich mitunter bis zur Explosion steigert. Die Flüssigkeit durchläuft hierbei alle Farbennüancen bis zum tiefsten Scharlach und erfüllt sich beim Erkalten mit einer Menge rother, tafelförmiger Krystalle. Dieselben sind, wie sich voraus sehen liess, picrinsalpetersaures Kali.

Noch ist der Zersetzung zu erwähnen, welche Kyanol durch Oxydation mit übermangansaurem Kali, Bleihyperoxyd oder Manganhyperoxyd erleidet. Diese Zersetzungen zeigen indessen keine besondere Eigenthümlichkeit. Eine Auflösung von übermangansaurem Kali erstarrt durch Zusatz von Kyanol zu einem Brei von ausgeschiedenem

Digitized by Google

Manganhyperoxydhydrat. Die abfiltrirte Flüssigkeit enthält Kleesäure, der Stickstoffgehalt der Base findet sich als Ammoniak wieder.

Kalium zersetzt die Basis auf eine eigenthümliche Weise. Es löst sich unter Wasserstoffgasentwickelung darin auf, und verdickt die ganze Flüssigkeit zu einem violetten Brei, auf welchem rothgefärbte Tropfen noch unzersetzten Oeles schwimmen. Die violette Farbe geht bald in eine schmutzig-braune über. Bildung von Cyankalium konnte nicht wahrgenommen werden. Erhitzt man dagegen Kalium in einer Atmosphäre von Kyanoldämpfen zum Schmelzen, so wird die Basis schnell zersetzt, indem sich Kohle ausscheidet. Der schwarze Rückstand mit Säuren übergossen, entbindet reichliche Mengen von Cyanwasserstoffsäure; aus seiner wässrigen Lösung erhält man durch Zusatz einer Mischung von Eisenoxyd- und Oxydulsalz einen Niederschlag, der mit Salzsäure behandelt die reine Farbe des Berlinerblaus annimmt. (*Ann. der Chem. und Pharm. XLVII. pag.* 46—76.)

Ueber die schwefelsauren Chromoxydsalze, von Schroetter *.

Der Verf. bemerkte zufällig, dass, wenn man eine Lösung von Chromoxyd in viel überschüssiger Schwefelsäure bis dahin erhitzt, wo Säure zu entweichen beginnt, die grüne Farbe verschwindet und sich ein pfirsichblüthfarbenes Pulver absetzt, über welchem reine Schwefelsäure steht, während eine mit Chromoxyd gesättigte Lösung unter gleichen Umständen nur eine grüne Masse giebt, die sich in schwacher Rothglühhitze ohne weitere Farbeveränderung unter Zurücklassung von Chromoxyd zersetzt. Zwei Analysen der in letzterem Falle sich bildenden grünen Masse zeigten, dass sie 50,19—50,685 Chromoxyd und 49,315—49,81 Schwefelsäure enthalte, also $= Cr_2 O_3 + 2 SO_3$ sei **.

Aus der wässrigen Lösung dieses grünen basischen Salzes scheidet sich bei Verdünnung durch Wasser oder beim Erwärmen ein lichtgrünes Pulver ab, welches sich jedoch im erstern Falle beim Abdampfen wieder auflöst, sobald ein gewisser Concentrationsgrad erreicht ist; ein ganz ähnliches Verhalten, wie das des basisch schwefelsauren Eisenoxyds. Die blassgrüne Verbindung ist in Wasser unlöslich, aber in Säuren löslich, durch Aetzkali und kohlensaures Kali wird es bei längerer Digestion zersetzt. Da es hygroskopisch ist, lässt sich

---

* Wir bemerken bei Gelegenheit der neuern Arbeiten über Chromverbindungen, dass wir die hier mitzutheilende Abhandlung früher übersehen hatten. D. Red.

** Dabei fand sich auch, dass das bei 100° getrocknete Chromoxydhydrat stets 6 At. Wasser enthält.

Digitized by Google

der Wassergehalt schwer genau bestimmen. Zwei Analysen des bei 100° getrockneten Salzes gaben:

$Cr_2 O_3$	53,476	52,559	3
SO_3	18,539	18,042	2
Aq	27,485	28,429	12

Die Temperatur, bei welcher diese Zerlegung des grünen basischen Salzes eintritt, ist verschieden nach der Dichtigkeit der Lösung; sie ist bei 1,166 spec. Gew. derselben 57° C, steigt dann bei sinkendem spec. Gew., bis sie bei 1,034 = 64° C wird und sinkt dann wieder bei weiter abnehmender Dichte, so dass sie bei 1,001 nur noch 55° ist. — Die Lösung des grünen basischen Salzes erscheint im durchfallenden directen Sonnen- oder Kerzenlichte rubinroth*; die Farbe ändert sich bei hinreichend concentrirten Lösungen beim Erhitzen nicht, und verdünnte Lösungen erscheinen, wenn sie nach der Zersetzung wieder klar geworden sind, immer noch roth.

Der pfirsichblüthrothe Körper, der sich aus einer Lösung von Chromoxyd mit viel überschüssiger Schwefelsäure beim Erhitzen abscheidet, ist in Wasser, Salpetersäure, Salzsäure, Schwefelsäure, Königswasser und Aetzammoniak ganz unlöslich; durch Kochen mit kohlensaurem Kali wird er schwer, durch ätzende Alkalien leicht zerlegt; in der Glühhitze hinterlässt er nur Chromoxyd. Bei 100° getrocknet besteht er aus 40,081 $Cr_2 O_3$ und 59,394 SO_3, ist also neutrales wasserfreies schwefelsaures Chromoxyd = $Cr_2 O_3 + 3 SO_3$. — Dieses Salz erscheint im directen Sonnenlichte blassgrün (oder grau), im Kerzenlichte spangrün, im zerstreuten Lichte ganz blassroth; in der Wärme wird es allemal vorübergehend pfirsichblüthroth. In Wasserstoffgas zum schwachen Glühen erhitzt, giebt es Wasser, Schwefelwasserstoff und Schwefel, während Chromoxyd zurückbleibt; ganz wie schwefelsaure Thonerde. — Löst man 8 Theile bei 100° getrockneten Chromoxydhydrats (mit 6 At. Wasser) in 9 Theilen englischer Schwefelsäure, so erhält man eine Auflösung dieses neutralen Salzes. Sie ist grün und selbst im durchfallenden Kerzenlichte nicht roth, giebt weder beim Abdampfen, noch durch Alkoholzusatz ein krystallisirbares Salz. Ueberlässt man sie längere Zeit sich selbst, so erstarrt sie endlich zu einer grünlichblauen krystallinischen Masse, deren wässrige Lösung dunkelblau, im durchfallenden Kerzenlichte rubinroth ist. Alkoholzusatz fällt aus dieser Lösung eine violette krystallinische Masse unter vollständiger Entfärbung der Flüssigkeit. Versetzt man die nicht zu concentrirte Lösung mit so viel Weingeist, dass noch kein Niederschlag entsteht und stellt sie dann in einem mit Blase verbundenen Glase hin, so krystallisirt das Salz in schönen blauen Octaëdern. Das blaue durch Alkohol gefällte und damit ausgewaschene Salz besteht aus:

---

* Diess zeigt bekanntlich auch der Chromalaun; selbst feuchtes Chromoxydhydrat in dünnen Schichten zwischen zwei Glasplatten gebracht.

Digitized by Google

$Cr_2 O_3$	24,415	1	23,94
SO_3	35,472	3	35,84
Aq	40,113	15	40,22
	100,000		100,00

Erwärmt man es, so schmilzt es unter Abgabe von 10 At. Wasser zu einer grünen Flüssigkeit, die zu einer grünen gummiartigen Masse erstarrt. Erwärmt man weiter bis zum Siedepunkte des Leinöls und darüber, so wird die grüne Masse pfirsichblüthroth und wasserfrei*.

Der Unterschied zwischen der blauen und grünen Modification besteht also nur in einem verschiedenen Wassergehalte und zwar so, dass sich die 10 Atome Wasser, welche die blaue mehr enthält, selbst in einer wässrigen Lösung des Salzes durch Erhitzung auf 65° trennen können. Uebergiesst man die blaue Lösung in einer Röhre vorsichtig mit einer Schicht absoluten Alkohols, so wird sie von oben herein ganz allmälig grün, und schüttelt man dann beide Schichten unter einander, so scheidet sich kein blaues Salz mehr ab.

Dieses Verhalten des schwefelsauren Chromoxyds ist ganz dem des Chromkalialauns analog. Wenn dessen Lösung durch Kochen grün geworden ist und man lässt sie stehen, so kehrt sie allmälig in die blaue Modification zurück. Uebergiesst man die blaue Lösung mit Alkohol, so wird sie ebenfalls allmälig grün. Der Chromkalialaun ist auch als $Cr_2 O_3$, 3 SO_3, 16aq + KaO, SO_3, 8aq. anzusehen, und kann auf diese Art leicht direct zusammengesetzt werden. Am besten erhält man ihn, wenn man eine Auflösung von zweifach chromsaurem Kali mit 1 Atom Schwefelsäure versetzt und unter gehöriger Abkühlung schweflige Säure hineinleitet, so lange sie noch absorbirt wird. Diese Methode ist billiger, als die allerdings einfachere Methode von Fischer mit Alkohol**. Die Bildung des Chromkalialauns hängt davon ab, dass sich neutrales schwefelsaures Chromoxyd in der blauen Modification (mit 16 aq) bilden kann. Es war zu vermuthen, dass man mit dem blauen schwefelsauren Salze auch die entsprechende Ammoniak- und Natronverbindung darstellen können werde.

Aus einer concentrirten Lösung des blauen schwefelsauren Chromoxyds fällt schwefelsaures Ammoniak einen krystallinischen Körper, den man durch Umkrystallisiren reinigen kann. Er bildet dann schöne dunkelviolette, im durchfallenden Lichte rubinrothe Octaëder (combin. mit dem Hexaëder), von einem spec. Gew. = 1,738. Dieselben verwittern an der Luft langsam und überziehen sie mit einem lichtperl-

* Ein durch Alkohol nicht ausgewaschenes blaues Salz gab Zahlen, die mehr mit 16 Atomen Wasser stimmten.

** Bei der oben beschriebenen Methode wurde die Bildung blassgrüner haarförmiger Krystalle beobachtet, welche ausser Chromoxyd und Kali eine Kohlenwasserstoffverbindung enthalten. Als man das angewendete doppelt chromsaure Kali verbrannte, erhielt man nicht unbedeutende Mengen von Kohlensäure.

Digitized by Google

gräuen Pulver. Bei 100° schmelzen sie zu einer grünen Flüssigkeit unter Abgabe von 18 Aeq. Wasser; der Rückstand erstarrt zu einer grünen gummiartigen Masse, welche 6 Aeq. Wasser enthält, die erst über 300° fortgehen. Erhitzt man die blaue Auflösung der Krystalle, so wird sie bei 75—80° C. grasgrün und krystallisirt dann nicht mehr; verdünnt man aber mit Wasser, und lässt sie längere Zeit stehen, so erscheinen die blauen Octaëder wieder. Durch Alkohol ist die Verbindung fällbar. Der blaue Ammoniakchromalaun besteht aus:

$Cr_2 O_3$	16,26	1	16,94
SO_3	24,36	3	25,33
$N_2 H_6$	3,74	1	3,66
SO_3	8,74	1	8,46
Aq	46,90	24	45,61
	100,00		100,00

Die directe Darstellung des entsprechenden Natronalauns wollte nicht gelingen. Man versetzte daher eine Lösung von 1 Aeq. doppelt chromsaurem Natron mit 4 Aeq. Schwefelsäure (2 : 3 nach dem Gewichte) und setzte dann vorsichtig Weingeist zu, um Erhitzung zu vermeiden. Die Reaction war heftig und mit Aldehydentwicklung verbunden. Nach längerem Kochen schied sich eine warzige violette Masse ab, die bis jetzt auf keine Weise krystallisirt erhalten werden konnte. Dieselbe verliert bei 100° auch 16 Aeq. Wasser, verwittert schnell an der Luft und ist in Wasser leichtlöslich. Eine Analyse führte zu einer dem Ammoniak- und Kalialaun ganz analogen Formel.

Ein saures schwefelsaures Chromoxyd darzustellen wollte nicht gelingen. Dagegen scheint eine Verbindung des Chromoxyds mit 6 Aequiv. Schwefelsäure in Doppelsalzen bestehen zu können. Als der Verf. eine Lösung des blauen schwefelsauren Chromoxyds mit Schwefelsäure versetzte, wurde durch Alkohol erst dasselbe Salz gefällt, die Lösung blieb aber grün. Wenig Wasser fällte noch etwas von dem Salze. Als man dann so viel Ammoniak zusetzte, dass die Flüssigkeit noch schwach sauer reagirte, schied sich eine dunkelgrüne, sehr saure Flüssigkeit und nach längerem Stehen unter völliger Entfärbung der Flüssigkeit ein hellgrünes Salz von folgender Zusammensetzung ab:

$Cr_2 O_3$	10,12	1	10,04
SO_3	30,03	6	30,07
$N_2 H_6$	29,96	14	30,03
SO_3	69,21	14	70,16
Aq	38,00	33	37,12
	177,32		177,32

Ein bei 100° getrocknetes Salz gab nahe 32 aq., die Formel würde also sein: $Cr_2 O_3$, 6 SO_3 + 14 $N_2 H_6$, SO_3 + 32 aq. Wahrscheinlich ist jedoch ein Theil des schwefelsauren Ammoniaks nur mechanisch beigemengt. (*Pogg. Annal. LIII. p.* 513—534.)

Digitized by Google

Ueber das Chromchlorid, von Moberg.

Alle Chromchloridlösungen, ohne Unterschied der Bereitungsart, erscheinen rubinroth, wenn sie entweder in dickeren Schichten oder in einem höhern Grade der Concentration gegen ein durchscheinendes brennendes Licht gehalten, betrachtet werden. Verdünnt man die Auflösung oder verkürzt den Weg, auf welchem das Licht hindurchgeht, so hört dieselbe zuletzt ganz auf, roth zu erscheinen, und die Farbe wird grün, mit Ausnahme jedoch der Lösung, welche aus chromsaurem Bleioxyd, Salzsäure und Alkohol kalt bereitet wird; denn diese erscheint roth, auch in den dünnsten Schichten und in dem höchsten Grade der Verdünnung, so lange noch eine Farbe erkannt werden kann. Doch zeigen sich die auf ungleiche Art bereiteten Auflösungen in der Hinsicht etwas verschieden, dass die eine grössere Verdünnung oder Volumverminderung als die andere erleiden kann, ehe sie beim durchfallenden Lichte grün wird. Dieses dürfte wohl am besten sich zeigen lassen durch folgende Vergleichung einer Auflösung von neutralem Chromchlorid (*A*), welche aus Chromoxydhydrat und Salzsäure bereitet ist, einer Auflösung (*B*), kochend bereitet aus chromsaurem Bleioxyd, Salzsäure und Alkohol, einer ähnlichen Auflösung (*C*), nicht gekocht, welche aber sich bei der Bereitung von selbst erwärmte, einer Lösung (*D*) von basischem Chromchlorid $2\,Cr_2\,Cl_6 + Cr_2\,O_3$ einer Auflösung (*E*) von in Wasserstoff geglühtem wasserfreiem Chromchlorid. Die Auflösung und Sättigung wurde in einem weiten Glasrohre mit ebenem Boden vorgenommen; die unten angeführten Zahlen bezeichnen in schwedischen Decimalzollen die Dicke der dünnsten noch roth erscheinenden Schicht.

Spec. Gew.	*A.*	*B.*	*C.*	*D.*	*E.*
1,050	—	0,62	—	0,36	—
1,045	—	0,73	—	0,44	—
1,040	—	0,78	1,14	0,55	—
1,035	0,78	0,88	1,33	0,62	—
1,030	0,94	1,01	1,56	0,73	—
1,025	1,01	1,11	1,71	0,78	—
1,020	1,35	1,38	2,00	0,91	—
1,015	1,66	1,66	2,73	1,30	—
1,010	1,97	2,08	3,85	1,66	0,47
1,005	3,38	3,80	—	3,28	0,63

Wenn nun das Ungleiche in der Farbe dieser Auflösungen auf der Existenz zweier isomerischer Modificationen beruht, was aus dem Verhalten des in der Kälte aus chromsaurem Bleioxyd bereiteten Chromchlorids zu folgen scheint, so geht also eine Auflösung ausserordentlich leicht von der einen Modification in die andere über. Verdünnt man nämlich eine grüne Auflösung bis zu einem specifischen Gewicht von 1,010 oder 1,020 und setzt dieselbe eine Zeit lang einer Temperatur von c. + 60°—70° aus, so wird die Farbe derselben roth und

Digitized by Google

bleibt roth, auch wenn man durch die dünnsten Schichten derselben hindurchsieht; wird aber die auf solche Art veränderte Flüssigkeit bis zu einem grössern Grade der Concentration abgedampft oder eine Zeit lang gekocht, so nimmt sie wiederum ihre grüne Farbe an. Die Farbenveränderungen können jedoch nur beim Lampenlichte erkannt werden, beim Tageslichte erscheinen alle diese Lösungen grün gefärbt.

Eine Auflösung von Chromchlorid wird durch Abdampfen bis zur Trockenheit in eine grüne firnissähnliche Masse verwandelt, welche bei stärkerer Erhitzung sich aufbläht, schwammig wird, sich röthlich färbt und zuletzt grau oder zuweilen auch grünlich wird. Die Masse zerfliesst sehr bald und wird grün und löst sich auch leicht in Wasser zu einer grünlichen Flüssigkeit auf, jedoch mit Zurücklassung eines rothen schwerlöslichen Sedimentes, wenn die Erwärmung nur gelinde war (zwischen + 120° und 200°); wenn aber die Hitze bis zum Glühen erhöht worden ist, so ist das Residuum grau oder röthlich-grau und in Wasser unlöslich.

Eine bei gelinder Hitze bis zur Trockenheit abgedunstete Chromchloridlösung wurde durch die Analyse nahe zusammengesetzt gefunden = $Cr_2\ Cl_6$; eine bei + 100° in einem Strome trockner Luft eingedampfte Auflösung gab eine grüne Masse, welche 7,265 Gr. wog, woraus 12,886 Gr. geschmolzenes Chlorsilber und 2,398 Gr. geglühtes Chromoxyd erhalten wurden, die mithin zusammengesetzt war = $Cr_2\ Cl_6 + 9$ aq.

Die Auflösung, bei einer Temperatur von + 120° bis zur Trokkenheit abgedampft, lieferte eine röthliche aufgeblähte Masse, welche bei der Behandlung mit Wasser ein rothes Residuum hinterliess, welches jedoch in der Wärme auch schnell sich auflöste. Die Analyse dieser Masse gab deren Zusammensetzung = $4\ Cr_2\ Cl_6 + Cr_2\ O_3 + 24$ aq.; jedoch ist diess wahrscheinlich keine chemische Verbindung, sondern eine Mischung von neutralem Chlorid mit dem basischen Chlorid $2\ Cr_2\ Cl_6 + Cr_2\ O_3$.

Wurde die trockne Masse bis 150° erhitzt, so blähte sie sich noch mehr auf, fiel aber beim Umrühren zu einem röthlich-grauen Pulver zusammen, welches auch zerfliesslich war und in 2 Analysen folgende Resultate gab:

Chromchlorid	81,106	81,122	2	80,192
Chromoxyd	18,894	18,878	1	19,808
	100,000	100,000		100,000

Bei der Auflösung blieb eine grössere Menge des rothen Rückstandes lange ungelöst.

Um dieses noch näher zu untersuchen, wurde eine grössere Menge dieser Masse bereitet durch Erhitzen des eingetrockneten Chlorids bei 150° unter beständigem Umrühren; wurde nun das graulich rothe Pulver mit Wasser übergossen, so blieb jene nahe rosenrothe Substanz zurück; diese, mehrere Male mit Wasser abgewaschen, löste sich dann mit Hülfe der Wärme vollständig auf. Diese Auflösung gab 0,375 Gr. Chlorsilber und 0,102 Gr. Chromoxyd und bestand also aus:

Digitized by Google

Chromchlorid	81,516	2	80,192
Chromoxyd	18,484	1	19,808
	100,000		100,000

Eine neue Portion wurde über Schwefelsäure getrocknet und dadurch in eine dunkelrothe Masse verwandelt, von welcher 0,364 Gr. 0,646 Gr. Chlorsilber und 0,179 Gr. Chromoxyd gaben, oder:

Chromchlorid	66,758	2	66,838
Chromoxyd	15,934	1	16,510
Wasser	17,308	9	16,652
	100,000		100,000

Dieses basische Chlorid, welches dem von Schrötter gefundenen löslichen basischen schwefelsauren Chromoxyde entspricht, konnte nicht auf nassem Wege durch Kochen der Chlorwasserstoffsäure mit Chromoxydhydrat im Ueberschusse hervorgebracht werden, denn auf diese Art erhält man nur neutrales Chromchlorid in der Auflösung.

Wird das bei + 150° erhaltene graurothe Pulver noch stärker erhitzt, so bläht es sich nicht mehr auf, sondern nimmt nur mehr und mehr eine dunklere Farbe an. Bis nahe zum Glühen erhitzt, löst es sich nur noch theilweise in Wasser. Das Ungelöste, wovon ein Theil im Anfange oben auf der Flüssigkeit schwimmt, verhält sich hinsichtlich der Farbe fast vollkommen wie das wasserfreie neutrale schwefelsaure Chromoxyd, d. h. es ist beim Tageslichte grauroth, beim Lampenlichte grün. Durch länger fortgesetztes Glühen wird die Masse ganz und gar in grünes Oxyd verwandelt. Zwei Analysen, so angestellt, dass das gut ausgewaschene und stark getrocknete Pulver lange geglüht wurde, gaben folgende Resultate:

Chromchlorid	50,549	49,505	1	50,301
Chromoxyd	49,451	50,495	2	49,699
	100,000	100,000		100,000

Auf nassem Wege konnte durch unvollständige Fällung der Chloridlösung vermittelst Ammoniaks keine einigermaassen feste basische Chloridverbindung erhalten werden.

Wenn rothes sublimirtes wasserfreies Chromchlorid in einer Glasröhre, wo hindurch man trocknes Wasserstoffgas leitet, erhitzt wird, im Anfange gelinde und nachher allmälig so stark, als das Glas es verträgt, so verwandelt sich die rothe Farbe des Präparates in eine weisse, und Chlorwasserstoffgas geht fort. Da diess deutlich eine Reduction anzeigt, so wurden mehrere Versuche mit gewogenen Quantitäten gemacht.

Der Gewichtsverlust betrug 24,318—25,297 p. c., im Mittel 24,737. Diess weicht sehr ab von der Zahl, welche die Reduction des Chlorids zu $CrCl_2$ ergeben sollte; nämlich 21,788. Die Ursache dieser Abweichung wurde gesucht theils in der Gegenwart von hygroskopischem Wasser, theils in der Einmischung von höheren Chlorver-

Digitized by Google

bindungen; jedoch ergab sich aus der Untersuchung, dass jene erwähnte Abweichung in den Resultaten keiner Verunreinigung dieser Art zugeschrieben werden konnte.

Der in der Röhre übrig gebliebene Rückstand war zusammenhängend oder in Klumpen, wenn das Chlorid in der Form kleiner Stücke angewandt wurde. In der Luft zog er schnell Wasser an, zerfloss und wurde grün. Mit Wasser angefeuchtet, zeigte sich der Geruch des gewöhnlichen Wasserstoffgases, und die Substanz erhitzte sich und löste sich in Wasser auf, mit Hinterlassung eines grünen Pulvers, welches ungefähr 7,5 p. c. ausmachte; dieses, mit kaustischem Ammoniak übergossen, nahm eine tiefblaue Farbe an, und die Flüssigkeit wurde schön roth. Der Theil, welcher sich in Wasser auflöste, gab in 2 Analysen:

Chlor	56,691	55,972	2	55,716
Chrom	43,309	44,028	1	44,284
	100,000	100,000		100,000

Was die Frage über die Existenz eines Chromchlorürs $Cr\,Cl_2$ betrifft, so kann dieselbe hierdurch nicht als beantwortet angesehen werden, denn verschiedene Zweifel, sowohl hinsichtlich dessen Bildung wie auch hinsichtlich dessen Verhalten zum Wasser, stehen noch im Wege, ehe ein Urtheil darüber gefällt werden kann. (*J. f. pr. Chem. XXIX. pag.* 175—180.)

Ueber Borstickstoff (*Aethogen*) und Borstickstoffmetalle (*Aethonide*) von Balmain.

Seit seiner letzten Mittheilung über die Verbindungen des Stickstoffs mit Silicium und Bor (S. 244 dieses Jahrgangs) ist es dem Verf. gelungen, den Borstickstoff und mehrere seiner metallischen Verbindungen rein darzustellen. Er nennt ihn Aethogen von *αἴθων* und *γίνομαι*, weil seine Metallverbindungen vor dem Löthrohre in der Oxydationsflamme ein besonderes glänzendes Licht zeigen.

Darstellung des Aethogens. 1) Man erhitzt 7 Theile fein gepulverte wasserfreie Borsäure mit 9 Theilen Mellon in einem mit Kohle ausgefütterten Tiegel bis zum Rothglühen, und nach dem Erkalten des Tiegels bringt man das in demselben gefundene leichte zusammenhängende Pulver möglichst schnell in eine völlig trockene, gut verkorkte Flasche.

2) Die hauptsächlichste Schwierigkeit bei dem vorigen Verfahren ist die vorherige Bereitung des Mellons. Bei einem Versuche, das Mellon durch Erhitzen von Quecksilbercyanid und Schwefel zu erhalten, ergab es sich, dass sich zwar Mellon bildete, dass es aber von dem dasselbe begleitenden Schwefelquecksilber äusserst schwierig sich abscheiden lasse. Da aber die Anwesenheit des Schwefelquecksilbers

Digitized by Google

die Bildung des Aethogens aus einem Gemenge von Borsäure und Mellon nicht hindert, so kann diese Substanz dadurch erhalten werden, dass man blos 5 Theile Schwefel, 58 Theile Quecksilbercyanid und 7 Theile wasserfreie Borsäure oder Schwefelcyan und Borsäure zusammen erhitzt.

Eigenschaften. Es ist ein weisses Pulver, leicht, wie präparirte Magnesia, unschmelzbar und in der Weissglühhitze nicht flüchtig. Beim Erhitzen vor dem Löthrohre verbrennt es schnell, wobei es der Flamme eine grüne Farbe ertheilt, ohne aber zu phosphoresciren. Wird es einige Sekunden der Luft ausgesetzt und dann in einer Röhre erhitzt, so giebt es eine merkbare Menge von Ammoniak. Beim Erhitzen mit Kalihydrat giebt es Ammoniak in reichlicher Menge. Es wird weder vom Wasserstoff bei einer niedrigen Rothglühhitze, noch vom Chlor bei gewöhnlicher Temperatur, noch vom Joddampfe verändert. Es ist unlöslich in Wasser, ertheilt ihm aber eine alkalische Reaction. Von Salpetersäure und Schwefelsäure wird es unter Aufbrausen zersetzt, und es bleibt nach dem Abdampfen Borsäuse zurück. Es verbrennt mit chlorsaurem Kali und Salpeter. Beim Erhitzen bis zum Rothglühen mit Kalium und Zink giebt es die Aethonide dieser Metalle.

Kaliumäthonid. Man mengt 7 Theile fein gepulverte Borsäure und 20 Theile von Kaliumcyanid, welches frei von Wasser und so viel als möglich auch von Kaliumeisencyanür ist, und bringt das Gemenge in einen mit einem Lutum von gepulverter Holzkohle und Gummi ausgefütterten hessischen Tiegel. Nachdem man ihn so lange erhitzt hatte, bis alles Wasser entfernt worden war, bedeckt man ihn mit einem umgekehrten kleinern Tiegel, den man an den grössern anlutirt, und erhitzt ihn eine Stunde lang bis zum Weissglühen. Es ist rathsam, als Deckel einen Tiegel zu gebrauchen, damit bei etwa erfolgendem Steigen Raum genug dazu vorhanden ist. Auch sollte die Oeffnung in den Boden des kleinern Tiegels und nicht in die Lutirung an der Seite gemacht werden. Um ferner das Eindringen des Sauerstoffes zu den Materialien zu verhindern, ist es gut, den obern Tiegel eben so wie den untern auszufüttern, oder, wenn man Kalium und Aethogen zusammen erhitzt, einen Ueberschuss von Kalium zu vermeiden und das Product mit Salpetersäure zu erhitzen, und es von einem Ueberschusse an Aethogen frei zu erhalten.

Die Verbindung ist ein leichter weisser Körper, unschmelzbar und unlöslich, selbst beim Erhitzen in Wasser, Kalilösung, Chlorwasserstoffsäure, Schwefelsäure (starker und verdünnter), Salpetersäure und Chlorwasser. Sie verändert sich nicht beim Aussetzen an die Luft und reagirt nicht auf das empfindlichste Curcumäpapier, wenn sie in feuchtem Zustande darauf gebracht wird. Mit Kali- oder Natronhydrat erhitzt, giebt sie Ammoniak in reichlicher Menge. In der desoxydirenden Flamme des Löthrohrs wird sie nicht verändert, noch giebt sie der Flamme eine Farbe. Aber in der oxydirenden Flamme giebt sie eine starke grüne Farbe und schmilzt allmälig, wobei sie eine vollkommene Perle giebt, die, sowohl heiss als kalt, durchsich-

Digitized by Google

tig ist. Wird sie mit einem Tropfen Wasser auf Reactionspapier gebracht, so bräunt sie das Curcumäpapier und bläut das rothe Lakmuspapier. Trifft die äussere Flamme auf eine grosse Fläche von gepulverter Substanz, wie diess z. B. der Fall ist, wenn eine damit verunreinigte Glasröhre an den äussersten Punkt der Flamme gehalten wird, so zeigt sie eine schöne grüne Phosphorescenz, die ohne Zweifel von der auf der Oberfläche sich bildenden Borsäure herrührt. Wird sie in die innere Flamme gebracht, so geräth sie im Innern in Weissgluth, während die äusseren Ränder noch das schöne Grün geben. Wird sie auf geschmolzenes chlorsaures Kali geworfen, so verbrennt sie mit einem milden grünen Lichte, eben so auch mit salpetersaurem Kali. Beim gelinden Erhitzen mit Kalium oder Natrium verändert sie sich nicht, noch auch beim Erhitzen auf Kohle mit Blei, Zink u. s. w. vor dem Löthrohre. Chlor wirkt auf dieselbe bei einer niedrigen Rothglühhitze nicht ein, und Jod, Schwefel und Aetzsublimat können davon absublimirt werden, ohne sie zu zersetzen. Sie wird von Wasserstoff in der Rothglühhitze nicht zersetzt, aber unter dieser Temperatur wird sie vom Wasserdampfe oder irgend einer Substanz, die Wasser giebt, wie z. B. Kalihydrat, Kalkhydrat, gemeiner Thon, wasserhaltige Phosphorsäure und rhombisches phosphorsaures Natron, unter Ammoniakentwickelung zersetzt. Sie wird von Chlorwasserstoffsäure bei niedriger Rothglühhitze nicht zersetzt und auch von Fluorwasserstoffsäure nicht verändert; denn eine kleine Portion wurde, mit einer grossen Menge von Flussspath gemengt und mit mehr Schwefelsäure versetzt, als hinreichte, um den letztern ganz in Fluorwasserstoffsäure umzuwandeln, so lange erhitzt, als noch Dämpfe aufstiegen, und doch gab sie, nachdem der schwefelsaure Kalk mit verdünnter Salpetersäure abgewaschen worden war, immer noch mit Kalkhydrat Ammoniak.

Zinkäthonid. Man erhitze zusammen in einem ausgefütterten Tiegel einen Theil wasserfreier Borsäure und drittehalb Theile von Zinkcyanid, oder man erhitze fein granulirtes Zink mit Aethogen bis zu der Temperatur, wobei Zink sublimirt wird, und wasche das Product mit Salpetersäure. Es ist ein weisser fester Körper, der mit dem vorigen Aehnlichkeit hat. Er giebt beim Erhitzen mit einem Gemenge von Kalkhydrat und kohlensaurem Kali Ammoniak in reichlicher Menge und ist unlöslich (bei oder ohne Hitze) in Wasser, Schwefelsäure, Chlorwasserstoffsäure, Salpetersäure, Kalilösung und Ammoniakflüssigkeit. Er wird weder vom Chlor noch vom Wasserstoffe bei völliger Rothglühhitze, noch vom Aetzsublimat, so wie auch nicht von dem Kalium und Natrium zersetzt. Vor dem Löthrohre ist er unschmelzbar, in der oxydirenden Flamme aber ertheilt er eine grüne Farbe, und befindet er sich an dem äussern Rande, so giebt er eine sehr glänzende bläuliche Phosphorescenz, und dieselbe Erscheinung zeigt er, wenn man ihn blos in die Flamme der Spirituslampe fallen lässt. Auf geschmolzenes chlorsaures Kali gebracht, verbrennt er mit einem schwachen blauen Lichte.

Bleiäthonid kann durch Erhitzen von Bleichlorid mit Zink-

Digitized by Google

äthonid, oder durch Erhitzen von Borsäure mit Bleicyanür, oder indem man Blei oder Aethogen zusammen erhitzt, erhalten werden. Es phosphorescirt mit einem grünen Lichte.

Silberäthonid kann erhalten werden, wenn man Silberchlorid und Zinkäthonid, oder wenn man Aethogen und Silber zusammen erhitzt. Es ist ein leichter, weisser fester Körper, und keins der Reagentien, mit denen es probirt wurde, reagirte auf dasselbe, selbst nicht einmal Chlor oder Wasserstoff bei völliger Rothglühhitze. Diese Verbindung phosphorescirt mit einem eigenthümlich schönen grünen Lichte.

Später gab sich der Verf. Mühe, eine leichtere Methode zur Bildung der Aethonide aufzusuchen, als das Erhitzen des Aethogens mit dem Metalle, welches ein langwieriges und unzuverlässiges Verfahren ist. Er machte daher einen Versuch, Aethonide durch Erhizzen von Aethogen mit Schwefelmetallen zu bilden. Das Aethogen trieb den Schwefel sogleich aus und bildete das Aethonid. Nach weiteren Versuchen ergab es sich, dass die Aethonids durch Erhitzen von Schwefel, Quecksilbercyanid und Borsäure mit Schwefelmetallen erhalten werden können. Die von diesen Körpern genommenen Mengen müssen gleich sein 2 At. des Schwefelmetalles, 2 At. Borsäure (wenn man ihre Zusammensetzung zu BO_3 annimmt), 3 At. Cyan und 3 At. freiem Schwefel. Die auf diese Weise gebildeten Aethonide sind nicht ganz rein, können aber durch Kochen mit einem Gemenge von Salpetersäure und Salzsäure und durch nachheriges sorgfältiges Waschen leicht gereinigt werden. Auf diese Weise wurden Natriumäthonid, Eisenäthonid, Kupferäthonid und Bleiäthonid dargestellt. Zum Bleiäthonid wurde gewöhnliche Bleiglätte gebraucht, zum Eisenäthonid Eisenfeilspäne und ein Zusatz von Schwefel. (*Journ. f. prakt. Chem. XXX. S.* 14—20. *nach d. Lond., Edinb. and Dubl. phil. Mag.* 1843. *Jun. p.* 467 *und Jul. p.* 71.)

Kleinere Mittheilungen.

Ueber das Olivil, von Sobrero. Man erhält das Olivil leicht durch Behandlung des mit Aether erschöpften Oelbaumharzes mit siedendem Alkohol; es krystallisirt beim Erkalten und wird durch Abwaschen mit Alkohol und Umkrystallisiren gereinigt. Es bildet strahlige, seidenglänzende, in Alkohol und Wasser, weniger in Aether und Oelen lösliche Krystalle, welche bei 120° schmelzen und als amorphe, nun bei 70° schmelzende Masse erstarren. Das aus Alkohol krystallisirte oder geschmolzene Olivil ist = C_{28} H_{36} O_{10}, das aus Wasser krystallisirte und im Vacuo getrocknete = C_{28} H_{36} O_{11}, endlich das aus W. krystallisirte und blos zwischen Fliesspapier getrockne etc. = C_{28} H_{40} O_{11}. Auf indirectem Wege giebt das Olivil eine Bleioxydverbindung = C_{26} H_{36} O_{10} + 2 PbO. (*J. de Pharm.* 1843. *Avr. p.* 286—288.)

Hydrat des kohlensauren Kalks. Pelouze hat vor längerer Zeit eine aus einer Zuckerlösung abgeschiedene Verbindung des kohlensauren Kalks

Digitized by Google

mit 5 Aeq. Wasser untersucht. Der Prinz von Salm-Horstmar fand später eine ähnliche in einer kupfernen Röhre abgesetzt. Berzelius giebt der letztern die Formel (2 CaO, CO_2), 6 H_2O + 4 (Ca O, CO_2, 6 H_2O) und vermuthet, dass die Verbindung von Pelouze eben so zusammengesetzt sei. Barreswil hat die Verbindung von Pelouze wiederholt untersucht und darin 51,47; 51,48; 51,39; 50,89 p. c. trocknen kohlensauren Kalk gefunden. Die Theorie nach CaO, CO_2, 5 H_2O fordert 52,87. Die Differenz rührt davon her, dass man die Verbindung sehr schwer waschen und trocknen kann, ohne etwas Krystallwasser zu verlieren. Der Verf. fand bei dieser Gelegenheit, dass jeder kohlensaure Kalk alkalisch reagirt. (*J. de Pharm.* 1843. *Avr. p.* 289—290.)

Bestandtheile der *Canella alba* nach W. Meyer u. v. Reiche. Die Rinde enthält gegen 8 p. c. Mannit, der sich aus dem bitterlich und kratzend schmeckenden wässrigen Extracte der Rinde leicht durch Alkohol ausziehen lässt. Der Alkohol lässt Stärke und viele Salze ungelöst. Die Asche der Rinde beträgt fast 6 p. c., sie besteht fast ganz aus kohlens. Kalk (86 p. c.), enthält über 4 p. c. Kali und 1,2 p. c. Natron, sonst kleine Mengen Magnesia, Eisenoxyd, Manganoxydul, Thonerde, Chlor, Schwefelsäure, Phosphors., Kieselerde. Der interessanteste Bestandtheil der Rinde ist das ätherische Oel. 10 Pfund der Rinde geben durch Destillation mit Wasser fast 12 Drachmen desselben. Es ist leichter als Wasser, doch kommt zuletzt eine untersinkende Portion. Auch wenn man das rohe Oel mit Kalilauge schüttelt, dann mit W. verdünnt und destillirt, geht zuerst ein leichtes und zuletzt ein schweres Oel über. Dieses schwere, ganz eigenthümlich riechende, mit Kali nicht verbindbare Oel enthält 73,7 C, 10,7 H und 15,6 O. Als man die Kalilauge, von der das Oel abdestillirt war, filtrirte, durch verdünnte Schwefelsäure neutralisirte und dann destillirte, ging eine kleine Menge eines schweren, schon durch den Geruch als Nelkenöl erkennbaren Oeles über. Das leichte Oel, welches die Hauptmasse des ätherischen Oeles bildet, riecht dem Cajeputöl ähnlich. Man unterwarf es mit Wasser der fractionirten Destillation. Das bei 180° übergehende enthielt 75,25 C, 11,28 H und 13,46 O. Eine bei 166° langsam überdestillirte Portion gab 79,12—79,09 C, 11,58—11,71 H; endlich die zuletzt übergehende, am stärksten nach Cajeput riechende, bei 245° siedende Oelportion von 0,941 spec. Gew. enthielt 80,56—80,52 C und 10,66—10,88 H. (*Ann. der Chem. u. Pharm. XLVII. p.* 234—236.)

Aetherisches Oel von *Pinus Abies*. Bekanntlich riecht es in einem Tannenwalde nicht nach Terpentinöl, auch ist es bis jetzt noch nicht gelungen, aus Terpentinöl künstlich Fichtenharz darzustellen. Vielleicht enthält der Baum ein vom Terpentinöl verschiedenes, aber des Uebergangs in dasselbe fähiges Oel, vielleicht sind auch in Stamm und Wurzel verschiedene Oele enthalten. Gottschalk liess auf Woehler's Veranlassung junge von Nadeln befreite Tannenzweige mit Wasser destilliren. Man erhielt ein dünnes, farbloses, bei 167° siedendes, nach frischen Tannennadeln riechendes, an der Luft schnell verharzendes, durch Destillation mit mässig starker Kalilauge sich nicht veränderndes Oel. Durch Destillation mit krystall. schmelzendem Kalihydrat nahm es den Geruch nach Terpentinöl an und das Kali enthielt dann etwas Harz. Das rohe entwässerte Oel enthielt 87,07 C, 11,89 H; eine für sich destillirte Portion 87,4 C und 11,77 H. Also enthält es viel sauerstofffreies und

Digitized by Google

ein wenig sauerstoffhaltiges Oel. Kalium entwickelt nur wenig Wasserstoffgas damit und bleibt dann blank. Es bildet sich eine kleine Menge einer bräunlichen Substanz. Das Oel riecht nachher angenehmer, an Citronenöl u. Apfelsinenöl erinnernd, ist dünnflüssig, stark lichtbrechend, von einem spec. Gew. = 0,856 bei 20° C, kocht bei 167°, absorbirt viel Salzs., ohne jedoch, selbst bei 0°, eine starre Verbindung zu bilden, und besteht jetzt aus 88,38 C und 11,78 H, wie das Terpentinöl. (*Annal. der Chem. und Pharm. XLVII. pag.* 237—238.)

Anzeiger.

Die Gebühren für die Zeile oder deren Raum sind 2 Ngr. — Alle angezeigten Bücher sind durch **Leopold Voss** in **Leipzig** zu beziehen.

Verzeichniss
der neuesten chemischen und pharmaceutischen
Geräthschaften
mit Abbildungen,

welche in der Arznei-Waaren-Handlung

von

Wenzel Batka in Prag

zu haben sind.

gr. 8. geh. 6 gGr. (7½ Ngr.)

Es ist der Nummer 32 des pharmaceutischen Centralblattes ein (unvollkommener) Probedruck beigelegt worden, und ergeht an das betreffende Publicum höfliche Einladung, dem Unterzeichneten den Bedarf durch die zunächst gelegene Buchhandlung wissen zu lassen.

Joh. Ambr. Barth in Leipzig.

Bei **Voigt & Mocker** in **Würzburg** ist erschienen und kann durch alle Buchhandlungen bezogen werden:

Berger, E., *Catalogus herbarii*, IIr Thl. Die Synonymik nnd Synonymen-Register zum Isten Theile (Phanerogamen) enth. 12. br. 1 Rthl. oder 1 fl. 45 kr.

Der Nutzen dieses Katalogs für Pflanzensammler hat sich durch einen starken Absatz des ersten Theiles bewährt. — Der demnächst erscheinende dritte Theil wird die deutschen Kryptogamen, — der vierte Theil die Synonymik zum dritten Theile, — der fünfte die Culturpflanzen, — der sechste die Synonymik zum fünften Theile enthalten.

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Hirschfeld.**

Digitized by Google

Pharmaceutisches Central Blatt.

18. Octbr. 1843. № 47.

Redaction: *Dr.* A. Weinlig.

INHALT. Ueber das Leukol, von HOFMANN. — Ueber das Verhalten der Kupferoxydsalze zu schwefliger Säure, von A. VOGEL sen. — Ueber die Einwirkung des Jods auf Brechweinstein, von W. STEIN. — Zusammensetzung des Meerrettigöls, von HUBATKA. — Ueber Jodsolanin, von Dr. H. BAUMANN.

KL. MITTH. Ameisensäure in faulendem Kiefernreisig. — Schwarzes und weisses Salz des Hohofens von Mariazell. — Analyse der neugefassten warmen Quelle zu Armannshausen, von WILL und FRESENIUS. — Zerstörung des Pestcontagiums.

Ueber das Leukol, von HOFMANN.

Diese zweite Basis des Steinkohlentheers hat eine dem Chinolin ähnliche Zusammensetzung, aber es unterscheidet sich von diesem bestimmt dadurch, dass es mit Chromsäure keinen orangegelben Krystallniederschlag, sondern ein schwarzes harzartiges Oel giebt. Das Leukol wird ganz farblos erhalten, wenn man die Quecksilberchloridverbindung in Salzsäure löst, das Quecksilber durch Schwefelwasserstoff entfernt und dann mit Kali destillirt. Es besteht aus:

C	83,041	83,250	82,911	18 =	1365,40	83,140
H	6,553	6,262	6,097	16 =	99,84	6,079
N	10,406	10,488	10,992	2 =	177,04	10,781
	100,000	100,000	100,000		1642,28	100,000

Das farblose Oel besitzt einen an Bittermandelöl erinnernden, aber unangenehmen Geruch. Sein Geschmack ist noch brennender, als der des Kyanols. Es wird bei — 20° C. nicht fest und ist viel weniger flüchtig, als das Kyanol, sein Siedepunkt liegt bei 239° C., also um 57° höher als der der andern Base. Es brennt mit leuchtender, russender Flamme. An der Luft verharzt es sich. Es kann nicht destillirt werden, ohne dass ein kleiner, gelber Rückstand in der Retorte bleibt, weshalb eine Bestimmung der Dampfdichte dieses Körpers misslang. Das Leukol ist schwerer als Kyanol; sein spec. Gewicht wurde bei 10° C. zu 1,081 gefunden.

Digitized by Google

In Wasser ist das Leukol noch weniger löslich als das Kyanol. Heisses nimmt mehr auf als kaltes. Der wässerigen Lösung wird es durch Aether entzogen. Mit dieser Flüssigkeit, Alkohol, Methyloxydhydrat, Aceton, Aldehyd, Schwefelkohlenstoff, fetten und ätherischen Oelen ist es in allen Verhältnissen mischbar. Es bildet mit Salzsäure schwache Nebel und übt nur auf Georginenpigment eine alkalische Reaction, gerade wie Kyanol; diesem Körper gleicht es auch in seinem Verhalten gegen Schwefel, Phosphor, Arsenik, Kamphor, Colophonium, Copal und Caoutschuk. Eiweiss wird dagegen von Leukol nicht coagulirt.

Bemerkenswerth ist die starke, leicht zerstreuende und lichtbrechende Kraft dieses Körpers. In dieser Beziehung übertrifft er das Kyanol in hohem Grade. Sein Brechungscoefficient ist 1,645, genau gleich dem des Schwefelkohlenstoffs. Das Leukol ist ebenfalls ein schlechter Leiter der Elektricität.

In seinen Reactionen unterscheidet sich Leukol wesentlich vom Kyanol, indem es mit einer Auflösung von Chlorkalk oder Chromsäure keine blaue Farbe erzeugt. In schwefelsaurem Kupferoxyd bewirkt Leukol einen lichtblauen Niederschlag, der sich in der siedenden Lösung nicht verändert. Die Fällungen, welche Leukol in den Salzlösungen des Eisenoxyds, der Thonerde, in Quecksilberchlorid, Platinchlorid, Palladiumchlorid, Chlorgold, Zinnchlorür und Chlorantimon hervorbringt, sind den entsprechenden Niederschlägen, welche durch Kyanol entstehen, an Farbe und Eigenschaften ähnlich. Es trübt schwach Bleisalze und Eisenvitriol und erzeugt mit Galläpfelinfusion den gelbbraunen, den organischen Basen eigenthümlichen Niederschlag, Die Auflösungen der übrigen Reagentien werden durch Leukol nicht verändert.

Das Leukol löst sich rasch unter Wärmeentwicklung in allen Säuren auf, allein seine Salze krystallisiren nicht mit der grossen Leichtigkeit, welche die analogen Kyanolverbindungen auszeichnet. Der Geruch der Base ist in den Salzen vollkommen verschwunden. Die Verbindungen werden von den fixen Alkalien zersetzt, indem sich das Leukol in Form eines Gerinsels ausscheidet, das sich erst nach einiger Zeit zu einer klaren Oelschicht vereinigt. Ammoniak bewirkt die Zersetzung ebenfalls, obgleich das Leukol bei höheren Temperaturen mit der grössten Leichtigkeit die Ammoniaksalze zerlegt. Setzt man zu einem trocknen Leukolsalze einige Tropfen Kyanols, so erscheint sogleich der Leukolgeruch.

Schwefelsaures Leukol. Wasserfreies Leukol, eine wässerige oder alkoholische Lösung desselben, mit Schwefelsäure gemischt, konnte nicht zum Krystallisiren gebracht werden. Unter einer Glocke mit Schwefelsäure verdickte sich die Mischung allmälig zu einem zähen Syrup. Setzt man zu einer ätherischen Leukollösung einige Tropfen concentrirter Schwefelsäure, so scheidet sich das Salz in Form einer klebrigen Flüssigkeit aus, welche zu Boden sinkt. Ueberlässt man sie, ohne den Aether abzugiessen, in einer verkorkten Flasche mehrere Tage sich selbst, so nimmt sie allmälig krystallinische Be-

Digitized by Google

schaffenheit an. Nach Entfernung des Aethers löste man sie in absolutem Alkohol, woraus man etwas bessere Krystalle erhielt, die sich jedoch, ihrer zerfliesslichen Beschaffenheit wegen, wenig zur Analyse eigneten.

Oxalsaures Leukol konnte man ebenfalls nur schwierig in Krystallen und niemals in deutlichen erhalten, welche Erfahrung schlecht mit der Angabe Runge's übereinstimmt. Die Krystallmasse ist in Aether, Alkohol und Wasser mit der grössten Leichtigkeit löslich. Diess Verhalten kann daher mit dem besten Erfolg zur Trennung des Kyanols vom Leukol benutzt werden. Man braucht nur die Auflösung der rohen Basen in Alkohol oder Aether mit einer alkoholischen Lösung von Oxalsäure zu versetzen. Nach einigen Stunden hat sich fast alles oxalsaure Kyanol in Form einer weissen Krystallmasse abgesetzt, während alles Leukol in Auflösung bleibt. Diess stimmt ebenfalls nicht mit Runge's Beobachtungen überein, welcher angiebt, dass aus einer Mischung beider Basen das oxalsaure Leukol zuerst heraus krystallisire. — Um auch das Leukol rein zu erhalten, zersetzt man die oxalsaure Mutterlauge mit Kali und destillirt, indem man die Vorlage wechselt, wenn das Uebergehende die Chlorkalklösung nicht mehr bläut.

Salpetersaures Leukol krystallisirt noch am besten von allen Leukolsalzen. Man erhält es, indem man eine Mischung von Leukol mit verdünnter Salpetersäure unter einer Glocke mit Schwefelsäure sich selbst überlässt. Aus der bernsteingelben Lösung schiesst das Salz nach einiger Zeit in einem Gewirre concentrisch vereinigter Nadeln an, welche durch Pressen zwischen Fliesspapier weiss und trocken erhalten werden können. Sie sind ausserordentlich löslich in Wasser und Alkohol, aus letzterem leicht krystallisirbar. In Aether sind sie unlöslich. Der Luft ausgesetzt, werden sie schnell blutroth. Bei vorsichtigem Erhitzen schmelzen die Krystalle zu einer klaren Flüssigkeit, die bei weiterer Steigerung der Temperatur sich in ein farbloses Gas verwandelt, welches beim Erkalten die Wände der Röhre mit krystallinischen Sternen bedeckt.

Chlorwasserstoffsaures Leukol konnte kaum krystallinisch erhalten werden. Unter dem Recipienten der Luftpumpe trocknete die Mischung zu einem dicken Syrup ein. Wenn man trocknes, chlorwasserstoffsaures Gas auf die Oberfläche einer ätherischen Leukollösung streichen lässt, so fällt die Verbindung tropfenförmig als schweres, zähes Liquidum zu Boden, das nach sehr langer Zeit zu einer schwach krystallinischen Masse erstarrt.

Leukolplatinchlorid fällt augenblicklich beim Vermischen einer chlorwasserstoffsauren Leukollösung mit Platinchlorid nieder, als krystallinischer, orangegelber Niederschlag von etwas hellerer Farbe, als die entsprechende Kyanolverbindung. Das Salz ist in Wasser etwas löslich, wenig in Alkohol und Aether. Eine Mischung beider eignet sich vortrefflich zum Waschen des Salzes. Auch in Salzsäure löst sich das Salz etwas auf. Aus der wässerigen Lösung sowohl,

Digitized by Google

als aus der salzsauren, setzen sich beim langsamen Verdampfen warzenförmige Krystalle ab. Es besteht aus:

C	32,329	18	1365,40	32,385
H	2,580	16	112,32	2,664
N	—	2	177,04	4,199
Cl	30,964	6	1327,95	31,495
Pt	29,268	1	1233,50	29,257
			4216,21	100,000

Leukolquecksilberchlorid. Weisser krystallinischer Niederschlag, den man durch Fällung einer weingeistigen Lösung von Leukol mit Quecksilberchlorid erhält. Bei dieser Darstellung darf nicht zu wenig Weingeist angewendet werden, weil sich sonst das Salz als eine schmierige Masse an die Wände des Gefässes ansetzt. Es gleicht vollkommen der entsprechenden Kyanolverbindung, von welcher es sich nur dadurch unterscheidet, dass es durch Sieden mit W. nicht zersetzt wird. Es besteht aus:

C	26,492	18	1365,40	26,988
H	—	16	99,83	1,973
N	—	2	177,04	3,499
Cl	17,568	4	885,30	17,500
Hg	49,903	2	2531,65	50,040
			5059,22	100,000

Der Quecksilberverbindung ähnliche Doppelsalze bildet das Leukol mit Zinnchlorür und Chlorantimon. Erstere bildet sich beim Vermischen einer Auflösung chlorwasserstoffsauren Leukols mit Zinnchlorür in Gestalt eines gelben, zu Boden sinkenden Oeles, welches nach einiger Zeit krystallinisch erstarrt. Sie ist nur schwierig in Alkohol löslich. Die Antimonverbindung erhält man, wenn der Niederschlag, den Leukol in Chlorantimon hervorbringt, in kochender Salzsäure gelöst wird, beim Erkalten der Flüssigkeit in Krystallen.

Die Zersetzungsproducte dieser Base bieten bei weitem nicht das Interesse, welches die Metamorphosen des Kyanols erwecken.

Eine wässerige Lösung von Chromsäure verharzt das Leukol. Trocken dagegen mit wasserfreiem Oele zusammengebracht, entzündet sie daselbe augenblicklich, wie Kyanol. Dieselbe Erscheinung zeigen übrigens auch Nicotin, Coniin, Chinoilin und Sinammin. Naphthalidam, Thiosinammin, Sinapolin, Cinchonin, Narkotin, entzünden sich ebenfalls beim gelindesten Erwärmen mit trockener Chromsäure. Senföl dagegen, Benzol, Nitrobenzid, Nitronaphthalase und Karbolsäure entzündeten sich selbst nicht, als sie zuvor erwärmt wurden; es scheint demnach, dass nur die heftige Reaction zwischen Base und Säure die zur Entzündung erforderlicqe Temperatur hervorruft.

Wird Leukol mit einer Mischung von Salzsäure und chlorsaurem Kali auf ähnliche Weise behandelt, wie Kyanol, so bedeckt sich die Flüssigkeit schnell mit einer Schicht oranienrothen Oels, welches beim

Digitized by Google

Erkalten zu einer zähen, in Wasser vollkommen unlöslichen Masse erstarrt. In Weingeist ist dieser Körper besonders beim Erwärmen leicht löslich. Er krystallisirt nicht beim Erkalten, sondern schlägt sich in amorphem Zustande nieder. Mit Salpetersäure behandelt, gab er keine Kohlenstickstoffsäure.

Durch Einleiten von Chlor wird das Leukol augenblicklich unter ausserordentlicher Erhitzung und Entwickelung von Chlorwasserstoffsäure in ein ähnliches, schwarzes Harz verwandelt.

Von gleicher Natur scheint der Körper zu sein, der durch die Einwirkung des Broms auf Leukol und seine Salzlösungen gebildet wird. Unlöslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol und Aether und aus der Auflösung amorph wieder niederfallend.

Jod löst sich in Leukol, allein es scheiden sich keine Krystalle aus.

Salpetersäure, selbst rauchende, greift das Leukol nur sehr langsam an. Nach fünfmaligem Zurückgiessen der abdestillirten Salpetersäure schied sich durch Zusatz von Kali noch immer der grösste Theil der Base unverändert ab. Durch sehr lange Einwirkung eines grossen Ueberschusses von Salpetersäure verwandelte sich das Oel endlich in eine braune Masse, die sich warm in lange Fäden ziehen liess und beim Erkalten zu einem spröden Harze erstarrte. Sie besitzt einen bitteren Geschmack, löst sich aber leicht in Kali und ist keine Picrinsalpetersäure.

Uebermangansaures Kali zerlegt das Leukol, ähnlich wie das Kyanol, in Oxalsäure und Ammoniak.

Kalium löst sich ebenfalls unter Wasserstoffgasentwickelung in Leukol auf, allein es entsteht keine gefärbte Verbindung. Wurde Kalium in einer Leukolatmosphäre geschmolzen, so bildete sich Cyankalium. Um den Versuch in etwas grösserem Maassstabe machen zu können, leitete man die Dämpfe des Oeles über eine Schicht verkohlten Weinsteins, durch welche man das Kalium zu vertreten gedachte. In der That bildete sich bei diesem Versuche eine kleine Menge Cyankalium, allein der grösste Theil des Leukols ging unzersetzt über.

Die Unzersetzbarkeit durch Einwirkung hoher Temperaturen ist überhaupt charakteristisch für diese Base, obwohl keineswegs auffallend, wenn man den enormen Hitzgrad bedenkt, bei welcher dieses Oel in den Destillirapparaten der Gasfabriken erzeugt wird. Man kann das Leukol über glühenden Aetzkalk leiten, ohne dass es sich zersetzt. (*Ann. der Chem. u. Pharm. XLVII. p.* 76–87.)

Ueber das Verhalten der Kupferoxydsalze zu schwefliger Säure, von A. Vogel sen.

Seite 677 dieses Jahrgangs hat der Verf. angegeben, dass Kupferoxydsalze durch schweflige Säure z. Th. in Oxydulsalze verwan-

Digitized by Google

delt werden. Berthier läugnet die Reducirbarkeit der Kupferoxydsalze durch schwefelige Säure.

Der Verf. war zu der Annahme einer theilweisen Reduction des Kupferoxyds dadurch verleitet worden, dass, wenn man eine Auflösung von schwefelsaurem oder salpetersaurem Kupferoxyd unter Zusatz von schwefliger Säure schwach erwärmt, ohne die letztere ganz zu verflüchtigen, in den Auflösungen nun durch eine geringe Menge von kaustischem Kali nicht mehr blaue, sondern gelbe Niederschläge entstehen. Es wird freilich durch anhaltendes Erwärmen der schwefelsauren und salpetersauren Kupferoxydauflösungen mit schwefliger Säure kein rothbrauner Niederschlag von Kupferoxydul gebildet, aber wohl nur aus dem Grunde, weil die Gegenwart der frei gewordenen Säure die Entstehung desselben nicht gestattet. Um dieses muthmaassliche Hinderniss zu vermeiden, bediente sich V. eines Kupferoxydsalzes, wobei der angegebene Fall nicht zu befürchten war. Er brachte nämlich frisch niedergeschlagenes, schwach getrocknetes kohlensaures Kupferoxydhydrat mit schwefliger Säure zusammen, wodurch sich das grüne Pulver unter Aufbrausen schnell auflöste. Bei schwachem Erwärmen der Flüssigkeit setzte sich ein grosser Theil des Kupfers als braunrothes Oxydul zu Boden und in der Auflösung befand sich nur noch sehr wenig Kupfer. Diese Reduction des kohlensauren Kupferoxyds auf Oxydul geht auch vor sich, obgleich schwieriger, mit dem in der Natur vorkommenden kohlensauren Kupferoxydhydrat. Wird nämlich die fein geriebene Kupferlasur von Chessy mit schwefliger Säure erwärmt, so löst sie sich zum Theil auf unter Aufbrausen, und statt des angewandten blauen Pulvers bleibt ein braunrothes Kupferoxydul zurück. Da nun in diesen beiden Fällen die Kohlensäure entwichen und kein grosser Ueberschuss von schwefliger Säure angewandt war, so konnte das rothbraune Kupferoxydul unter diesen Umständen leicht abgeschieden und auch in diesem Zustande erhalten werden, indem sich die vom Kupferoxyd abgeschiedene Säure entwickelt und deshalb auf das gebildete Oxydul keinen Einfluss mehr ausüben konnte. Eine Reduction des kohlensauren Kupferoxyds auf rothes Kupferoxydul ist übrigens auch schon von Berthier wahrgenommen worden. Aus dem nämlichen Grunde entsteht durch Erwärmen des arseniksauren und phosphorsauren Kupfers mit schwefliger Säure kein rothbrauner Niederschlag, weil die frei werdenden energischen Säuren des Arseniks und Phosphors die Bildung desselben nicht gestatten; es werden aber die Auflösungen des arseniksauren und phosphorsauren Kupfers in schwefliger Säure durch kaustische Alkalien gelb gefällt. Berthier hat das arseniksaure und phosphorsaure Kupfer durch Kochen mit schwefligsaurem Ammoniak auf rothes Kupferoxydul zurückgeführt. Erwärmt man hingegen arsenigsaures Kupfer mit schwefliger Säure, so entsteht sogleich das rothbraune Kupferoxydul, welches hier von der frei gewordenen schwachen arsenigen Säure nicht aufgelöst wird. Dass die arsenige Säure selbst durch schweflige Säure keine Reduction erleidet, davon hat sich Verf. überzeugt.

Digitized by Google

Essigsaures Kupferoxyd wird sehr leicht und schnell durch schweflige Säure auf Kupferoxydul reducirt. Die bei dieser Zersetzung des Kupfersalzes frei werdende Essigsäure, welche sich beim Kochen auch zum Theil verflüchtigt, wirkt nicht sehr auflösend auf das sich bildende Kupferoxydul.

Auch das ameisensaure Kupfer, welches man mit schwefliger S. erwärmt, wird auf die Weise reducirt, dass sich rothbraunes Kupferoxydul aus der Auflösung absetzt. Eben so wird aus einer Auflösung des Kupferoxyds in Ammoniak durch einen Zusatz von schwefliger S. fast alles Oxyd als rothbraunes Oxydul, mit etwas schwefliger Säure verbunden, abgeschieden.

Aus den angeführten Versuchen ergiebt sich, dass alle Kupferoxydsalze durch schweflige Säure auf Oxydul zurückgeführt werden, dass sich aber das rothbraune Oxydul nur in dem Falle in Pulverform abscheidet, wenn das Oxyd nicht mit einer sehr energischen Säure verbunden war. (*J. f. prakt. Chem. XXX. p.* 39—41.)

Ueber die Einwirkung des Jods auf Brechweinstein, von W. Stein.

Preuss (Centralbl. 1839. S. 311) hat gefunden, dass sich aus einer erkalteten Lösung von 34 gr. Jod und 100 gr. Brechweinstein in 2 Unzen Wasser beim Stehen goldgelbe Flitter einer Verbindung absetzen, die in der Hitze unter Jodentwicklung in Antimonoxyd übergeht. — Der Verf. hat diesen Vorgang näher untersucht. Er fand zunächst, dass in den meisten Fällen die Brechweinsteinlösung beim Zusatze von Jod weiss getrübt werde und weisses Antimonoxyd absetze, welches erst mit der Zeit in den gelben Niederschlag übergeht. Krystallinisch erhielt er die Verbindung nur dann, wenn er die Brechweinsteinlösung vor dem Jodzusatze mit etwas freier Weinsäure versetzte. Ausser der gelben Verbindung entsteht häufig eine zweite, schwerere und braunrothe.

Die gelbe Verbindung lässt sich auch noch auf folgende Weisen darstellen: 1) Wenn in eine concentrirte Lösung von Brechweinstein, der man freie Weinsteinsäure zugefügt hat, eine alkoholische Lösung von Jod bis zum Ueberschusse gegeben wird. Man fügt die Jodlösung tropfenweise zu und fährt damit so lange fort, bis die Flüssigkeit nach kurzem Stehen sich nicht mehr entfärbt. Es scheidet sich alsdann nach einiger Zeit die Verbindung in goldglänzenden Flittern aus; da die Verbindung aber in freier Weinsteinsäure löslich ist, so bleibt davon um so mehr gelöst, je mehr Weinsteinsäure man vorher zugesetzt hatte.

2) Wenn man 1 Theil Jod mit 2 Theilen Brechweinstein und wenig kaltem Wasser zu einem Brei anrührt. Dabei findet keine Temperaturerhöhung Statt; die Masse färbt sich gelb, das Wasser braun, und beim Erwärmen löst sich alles Jod vollständig auf.

Digitized by Google

3) Man kann auch anstatt des Brechweinsteins sich des Chlorantimons bedienen, dann muss man aber anstatt des freien Jods Jodnatrium oder Jodkalium anwenden, die Flüssigkeit zur Trockenheit abdampfen, wieder mit Wasser übergiessen und abdampfen, und diess einige Male wiederholen, weil man sonst entweder Nichts oder nur sehr wenig von der Verbindung erhalten wird. Ueberhaupt geht aber ihre Bildung auf diese Weise schwierig von Statten.

Farbe und äusseres Ansehen der Verbindung, sie sei krystallisirt oder nicht, sind denen des Jodbleies täuschend ähnlich. Durch Wasser wird sie partiell zersetzt, besonders durch heisses, indem sich eine rothbraune Verbindung im Wasser auflöst, welche sich auch in der Brechweinsteinlösung befindet, aus der die gelbe Substanz niedergeschlagen worden ist. Von Salzsäure wird sie leicht und vollständig, unter bräunlicher Färbung der Flüssigkeit, gelöst. Die Lösung enthält freies Jod und liefert beim Abdampfen dieselbe rothbraune Verbindung und Chlorantimon. Durch Sättigung der freien Säure mittels Alkali erhält man die ursprüngliche Verbindung nicht wieder; es entsteht nur eine Fällung von Antimonoxyd. In Weinsteinsäure und selbst in Weinstein löst sie sich, doch viel schwieriger als in Salzsäure, gleichfalls vollständig. Von Salpetersäure wird sie unter Ausscheidung von Antimonoxyd zersetzt. Von sehr verdünnter Schwefelsäure wird sie, selbst in der Wärme, nicht augenscheinlich angegriffen. Schwefelsäure von 1,75 wirkt in der Kälte nicht merklich darauf ein, beim Erwärmen vermindert sich aber die Menge der Substanz merklich und das Zurückbleibende hat eine braunrothe Farbe. Die Säure selbst wird nicht gefärbt und enthält Antimonoxyd gelöst. In Kalilauge und Schwefelammonium ist sie vollkommen löslich. Durch kohlensaures Natron wird sie unter Ausscheidung von Antimonoxyd zersetzt.

Die bei 100° getrocknete Substanz enthält kein chemisch gebundenes Wasser. In der Glasröhre erhitzt, bieten sich folgende Erscheinungen dar. Es entweicht eine geringe Menge freies Jod, dann legt sich im vordern Theile der Röhre ein leicht flüchtiges Sublimat in Tropfen an, die von braunrother Farbe sind und beim Erkalten krystallinisch erstarren, indem die Farbe wenig lichter wird. Hinter derselben legt sich ein ganz schwacher gelblicher Anflug von dem Anscheine nach unzersetzter Verbindung an und auf dem Boden der Röhre bleibt geschmolzenes Antimonoxyd zurück. Zugleich ist im Anfange des Glühens immer ein brenzlich ätherischer Geruch bemerkbar, verschieden von dem der verbrennenden Weinsteinsäure. Entwickelung von Sauerstoff kann, vielleicht in Folge dieser geringen Beimengung von organischer Substanz, nicht wahrgenommen werden, obgleich die Einwirkung der Salzsäure beweist, dass eine geringe Menge Jodsäure in der Verbindung enthalten sein muss. Da die Verbindung durch Wasser theilweise sich zersetzt, so darf das Auswaschen nicht zu lange fortgesetzt und nur mit kaltem Wasser vorgenommen werden. Es ist überhaupt sehr schwer, sie völlig rein zu erhalten.

Digitized by Google

Die Analysen nahmen folgenden Gang: Es wurde das Antimon einmal durch Eisen ausgefällt, diese Methode bei den übrigen Analysen aber nicht wieder in Anwendung gebracht. In allen übrigen Fällen wurde die Lösung der Substanz in Salzsäure durch lange fortgesetzte Behandlung mit Schwefelwasserstoffgas vom Antimon befreit, das erhaltene Schwefelantimon auf einem bei 100° getrockneten und unter den gewöhnlichen Vorsichtsmaassregeln gewogenen Filter von schwedischem Papier gesammelt, bei 100° so lange getrocknet, bis es an Gewicht nichts mehr verlor, und endlich ein abgewogener Theil davon in einem Kölbchen mit langem Halse durch rauchende Salpetersäure oxydirt. Die Schwefelsäure wurde dann durch Chlorbaryum gefällt und weiter wie gewöhnlich verfahren.

Zur Bestimmung des Jods wurde die Verbindung jedesmal mit chlorfreiem kohlensaurem Natron und Wasser längere Zeit gekocht, die Flüssigkeit vom Antimonoxyd abfiltrirt, und nachdem dieses gut ausgewaschen war, mit salpetersaurem Silberoxyd und dann mit einem Ueberschusse von Salpetersäure unter der nöthigen Vorsicht versetzt. Das erhaltene Jodsilber wurde in einem grossen Becherglase zum Absetzen in die Wärme gestellt, die Flüssigkeit durch eine Pipette getrennt, überhaupt nach Liebig's Methode verfahren und das bei 100° getrocknete Jodsilber gewogen.

Sb	57,657	58,630	59,420	57,720	60,110
J	32,184	32,330	32,820	33,490	

Die sublimirte Verbindung, auf gleiche Art analysirt, gab 24,8 p. c. Antimon. Die Formel $Sb_2 J_6$ verlangt in 100 Theilen 24,5. Daraus geht hervor, dass diess die neutrale, dem Oxyd proportionale Verbindung ist. Sie sublimirt in braunen Tropfen, die beim Erkalten, dem Anscheine nach prismatisch, krystallinisch erstarren. Durch W. wird sie zersetzt, indem sich die viel besprochene gelbe Verbindung ausscheidet, die sonach, was auch ihr Verhalten in der Glasröhre zu erkennen giebt, eine basische ist.

Die Zusammensetzung der gelben Verbindung lässt sich nun leicht ermitteln. Wenn in derselben die eben beschriebene neutrale Verbindung mit Antimonoxyd vereinigt ist, so ist zu berechnen, wie viel Antimon die gefundenen 32,706 p. c. Jod erfordern, um $Sb_2 J_6$ zu bilden. Diess beträgt 11,13 und es bleiben von den gefundenen 58,707 47,577, die im oxydirten Zustande darin befindlich sind und mit 9,703 Sauerstoff 57,28 Oxyd bilden. In 100 Theilen sind also enthalten: 43,836 $Sb_2 J_6$ und 57,280 $Sb_2 O_3$.

Nach Atomen berechnet, würde diess mit der Formel $Sb_2 J_6 + 5 Sb_2 O_3$ am besten übereinstimmen, die in 100 Th. 60,00 $Sb_2 O_3$ erfordert. Die unter 5 angeführte Analyse, der Berechnung zu Grunde gelegt, würde genau damit übereinstimmen; dagegen führt die niedrigste aufgefundene Menge von Antimon mit der grössten Menge von Jod zu der Formel $Sb_2 J_6 + 4 Sb_2 O_3$, welche in 100 Th. 54,5 $Sb_2 O_3$ verlangt.

Es sind nun noch über den braunrothen Körper einige Worte zu sagen, der sich häufig zugleich mit der oben erwähnten basischen

Digitized by Google

Verbindung bildet. Schon oben wurde von seiner bedeutenden spec. Schwere gesprochen; diese ist so gross, dass es schwierig wird, ihn mit Wasser aus einem Becherglase herauszuspülen, weil er sich zu schnell immer wieder zu Boden setzt.

Er ist von krystallinischer Beschaffenheit, von braunrother, dem officinellen Kermes ähnlicher Farbe und erleidet durch Wasser keine bemerkbare Veränderung. Es stand davon zu wenig zu Gebote, um die übrigen Eigenschaften näher kennen zu lernen.

Die Analyse ergab 21,38 p. c. Antimon.

Was nun endlich die Flüssigkeit betrifft, aus welcher die basische Verbindung ausgefällt worden ist, so ist sie braun gefärbt, reagirt sehr sauer und hinterlässt nach dem Abdampfen einen schwarz gefärbten, oft metallisch (dem Schwefelkies ähnlich) glänzenden Rückstand, der sich aber farblos, häufig unter Hinterlassung einer geringen Menge basischen Jodantimons, in Wasser löst. Wird diese Lösung mit Alkohol vermischt, so fällt ein weisses Salz nieder, welches kein Jod mehr, wohl aber Kali und Antimon enthält. Dasselbe enthält 13,17 p. c. Kali, wie der Brechweinstein.

Um das Verhältniss von Antimonoxyd und Kali in der nicht mit Alkohol behandelten Flüssigkeit zu ermitteln, wodurch ein Schluss über den Grad der Veränderung möglich wurde, welche der Brechweinstein durch Jod erleidet, wurde aus einem Theile das Jod durch Silber ausgefällt und nach Abscheidung des Silbers durch Salzsäure mit Schwefelwasserstoff das Antimon gefällt, sodann durch Abdampfen und Glühen des Rückstandes das Kali, wie oben, bestimmt, wobei es sich zeigte, dass auf 0,4173 Antimonoxyd 0,2713 Kali darin enthalten waren, was dem Verhältnisse von 2 At. Kali auf 1 At. Antimonoxyd ziemlich nahe kommt.

Ausser Antimonoxyd und Kali mit Weinsteinsäure lässt sich aber in der Flüssigkeit auch Jodkalium nachweisen. Wird dieselbe nämlich zur Trockenheit abgedampft und der geglühte Rückstand mit Alkohol ausgezogen, so nimmt letzterer Jodkalium auf. Die Menge des in derselben Menge Flüssigkeit, aus welcher das Kali und Antimonoxyd bestimmt worden waren, enthaltenen an Jod gebundenen Kaliums wurde durch die Jodbestimmung ermittelt. An Jodsilber waren nämlich 1,432 erhalten, welche 0,288 Kali entsprechen. Diess beträgt nahe genug die Hälfte, wenn man annimmt, dass noch etwas überschüssiges Jod in der Flüssigkeit jedenfalls vorhanden war. Von 2 Atomen Kali ist also 1 Atom an Jod gebunden.

In der Flüssigkeit ist, wie die Erscheinungen beweisen, kein Brechweinstein mehr enthalten, denn er krystallisirt nicht heraus, und Jod bringt keinen Niederschlag mehr damit hervor; wenn man dagegen Alkohol zumischt, so fällt ein Salz heraus, welches die Zusammensetzung des Brechweinsteins besitzt.

Dieses scheint zu beweisen, dass die in der Flüssigkeit gelöste Verbindung der von Knapp beschriebene sogenannte neutrale Brechweinstein ist. Knapp führt zwar an, dass derselbe durch Alkohol in Weinsteinsäure und gewöhnlichen Brechweinstein, aus denen er sich

Digitized by Google

auch zusammensetzen lässt, geschieden werde, was an der in Rede stehenden Flüssigkeit nicht beobachtet wurde; im Gegentheile enthielt die alkoholische Flüssigkeit noch Antimon und Kali, das nicht blos vom Jodkalium herrührte, sondern mehr betrug; doch aber scheint der Kaligehalt von 9,27 p. c. im Abdampfungsrückstande dieser Flüssigkeit für die Identität beider Verbindungen zu sprechen.

Das oben erörterte Verhalten des Brechweinsteins zu Jod, die dabei Statt findende Ausscheidung von nur der Hälfte des Antimons als Jodantimon, die Bildung von Jodkalium, auch im Allgemeinen die Abscheidung von Antimonoxyd aus dem Brechweinstein sowohl durch Säuren, als durch Alkalien, lassen sich ganz einfach erklären, wenn man, wie schon Walquist meinte, die Hälfte des Antimonoxyds als Antimonoxydkali im Brechweinstein vorhanden annimmt und daher die Formel des Brechweinsteins so construirt: $KO, Sb_2 O_3, \overline{T}_2 + KO, Sb_2 O_3$. Jod zersetzt zuerst das Antimonoxydkali, es bildet sich Jodkalium und jodsaures Kali und Antimonoxyd wird abgeschieden. Ist Jodüberschuss da, aber nur dann, so geht die Zersetzung nachher weiter und es bildet sich neutrales Jodantimon. Die Ausscheidung von Wasser aus dem Brechweinstein bei höherer Temperatur hat mit seiner Constitution nichts zu thun. (*J. für prakt. Chem. XXX. pag.* 48–61.)

Zusammensetzung des Meerrettigöls, von Hubatka.

Das Oel ist in der Wurzel des Meerrettigs bereits fertig gebildet, wie der Geruch beim Zerschneiden zeigt; sie enthält kein fettes Oel und so viel Wasser, dass wenn auch ursprünglich nur die Substanzen des Senfsamens gebildet werden, doch die Zerlegung in der Wurzel von selbst geschehen müsste. Man destillirt, wegen der Reaction metallner Geräthschaften auf den Schwefelgehalt des Oeles, die Wurzel am besten in grossen gläsernen Retorten mit $^2/_3$ ihres Gewichts Wasser im Sandbade unter Vorlegung gut abgekühlter Woulfscher Flaschen. Arbeitet man viel, so nimmt man das vom Oele der ersten Operationen getrennte Wasser bei den folgenden statt des reinen Wassers. 100 *U.* Meerrettig gaben 5—7 Drachmen rohes Oel. Das rohe Oel wird mit 4 Th. Wasser rectificirt und über Chlorcalcium getrocknet.

Das rectificirte Oel ist wasserklar, höchstens schwach gelblich, dunkelt mit der Zeit etwas nach, riecht ganz wie Senföl, verhält sich auch zur Haut wie dieses; spec. Gew. = 1,01. Es ist in Wasser schwer, in Alkohol und Aether leicht löslich. Von Chlorgas wird es unter Bildung von Salzsäure und Chlorschwefel in eine dicke, dunkle, bei 100° schmelzende Masse verwandelt, aus der Alkohol einen zähen, nach geschmolzenem Schwefel riechenden Körper ungelöst lässt. — Concentrirte Salpetersäure wirkt heftig ein unter Entwicklung von Stickstoffoxyd und Abscheidung eines schwefelgelben porösen Harzes;

Digitized by Google

bei langsamer Einwirkung wird allmälig aller Schwefel in Schwefelsäure oxydirt. Schwefelsäurehydrat wirkt heftig ein und entwickelt schweflige Säure. Mit Ammoniak entsteht eine krystallisirte Verbindung. Digerirt man das Oel mit frisch gefälltem Bleioxydhydrat, so entsteht Schwefelblei und ein dem Sinapolin ähnlicher Körper. Die Analyse zeigt, dass das Meerrettigöl dem Senföl identisch ist:

C	48,41	8	=	606,83	48,60
H	5,26	10	=	62,40	5,00
N		2	=	177,04	14,18
S		2	=	402,23	32,22
				1248,60	100,00

Die Ammoniakverbindung ist weiss, schön krystallisirt, geruchlos, bitter, in Alkohol, Aether und Wasser löslich, in der Wärme schmelzbar, giebt bei Behandlung mit Quecksilberoxyd und Bleioxydhydrat Schwefelmetalle, während die Flüssigkeit einen sinamminartigen Körper enthält; Quecksilberchlorid und salpetersaures Silber geben in der Lösung weisse, voluminöse Niederschläge. Die Analyse ergab:

C	41,00	41,03	8	=	606,83	41,48
H	7,07	6,92	16	=	99,84	6,82
N	23,86		4	=	354,08	24,20
S			2	=	402,33	27,50
					1463,08	100,00

(*Ann. der Chem. u. Pharm, XLVII. pag.* 153—157.)

Ueber Jodsolanin, von Dr. H. Baumann.

Dass das Jod in den Lösungen des Solanins und seiner Salze, besonders wenn sie recht neutral sind, eine charakteristische braune Färbung erzeugt, hat früher schon Otto angegeben und der Verf. bestätigt. Bei neuern Untersuchungen fand der Verf. jedoch, dass man bei Anwendung des Jods in Gemeinschaft des Jodkaliums, als Reagens auf Solanin, leicht einer Täuschung unterworfen sein kann. Denn eine ganz ähnliche, jedoch bestimmt unterschiedene Reaction entsteht auch, wenn Jod und Jodkalium, oder Jod, Jodkalium und Schwefelsäure, letztere beide in wässeriger Lösung, auf einander einwirken. Die Ursache derselben ist etwas sich bildende Jodwasserstoffsäure, welche das Jod mit brauner Farbe auflöst.

Beide Reactionen unterscheiden sich hauptsächlich dadurch, dass die zuletzt erwähnte eine klare, je nach dem Gehalte des aufgelösten Jods, gelbe oder braune Lösung ist. Bei Gegenwart des Solanins aber ist die Flüssigkeit in der Regel dunkler gefärbt und unter allen Umständen beim Schütteln derselben trübe. Nachfolgende Uebersicht der lediglich zur genaueren Ausmittelung und Unterscheidung beider Reactionen angestellten Versuche wird dieses beweisen.

Digitized by Google

1) Jod, Schwefelsäure und Wasser. Es fand keine Einwirkung Statt.

2) Jod und schwefelsaure Solaninlösung. Am Boden das Glases, um das Jod herum entstand ein rostfarbener Niederschlag, welcher beim Umschütteln der Flüssigkeit letztere gelblich färbte; jedoch war diese ganz trübe geworden. Nach 48 Stunden hatte sich die Flüssigkeit geklärt; am Boden des Glases haftete ein bedeutender, theils aus der Flüssigkeit abgesetzter, theils neu gebildeter rostfarbener Niederschlag von Jodsolanin, welcher durch Umschütteln nicht mit der Flüssigkeit vereinigt werden konnte.

3) Jodkalium, Jod und Wasser. Die Flüssigkeit färbte sich bald gelblich; um das Jod herum lagerte sich eine klaru braune Schicht, welche sich beim Umschütteln des Gefässes mit heller gelber Farbe auflöste. Die Flüssigkeit war und blieb völlig klar.

4) Jodkalium, Jod, Schwefelsäure und Wasser. Die völlig klare Flüssigkeit hatte die Farbe der *Tinct. Jodi.*

5) Schwefelsaure Solaninlösung, Jodkalium und Jod. Augenblicklich entstand eine braunrothe Färbung der Flüssigkeit, welche trübe wurde und auch trübe blieb.

6) Schwefelsaure Solaninlösung, der zur Abstumpfung der Säure etwas kohlensaures Natron hinzugefügt worden war und Jod. Die Flüssigkeit blieb anfangs ungefärbt; am Boden des Gefässes bildete sich ein rostfarbener Niederschlag, welcher beim Umschütteln die Flüssigkeit gelblich färbte; allein diese war und blieb trübe.

7) Schwefelsaure Solaninlösung, kohlensaures Natron, Jodkalium und Jod. Intensiv braune Färbung der gänzlich trübe gewordenen Flüssigkeit. Nach einiger Zeit setzte sich ein rothbrauner Niederschlag ab, die Flüssigkeit aber blieb trübe.

Nach Verlauf von 48 St. waren die Reactionen ganz dieselben wie anfangs. Man kann mit Sicherheit annehmen, dass jede durch Jod gefärbte, auf Solanin zu prüfende Flüssigkeit kein Solanin enthält, wenn dieselbe hell und klar ist; dagegen aber stets Solanin vorhanden sein wird, wenn die Flüssigkeit durch Umschütteln trübe wird und bleibt. Diese Trübung hat ihren Grund in der Schwerlöslichkeit des Jodsolanins. Directe Versuche, welche mit isolirt dargestelltem Jodsolanin angestellt wurden, stimmen damit überein.

Man verfährt, um dieses Jodsolanin zu erhalten, auf folgende Weise: In eine gesättigte weingeistige Solaninlösung bringt man allmälig Jod, bis man keine besondere Einwirkung mehr bemerkt. Augenblicklich färbt sich die Flüssigkeit braunroth, wie die *Tinct. Jodi.* Diese Färbung kann sowohl von gebildetem Jodsolanin, als auch von dem aufgelösten Jod allein herrühren. Man erhält beim Verdunsten der alkoholischen Flüssigkeit einen eigenthümlichen Körper, dessen Eigenschaften von denen des Jods und des Solanins abweichen.

Das so dargestellte Jodsolanin ist eine braune, in dünnen Lagen roth durchscheinende, amorphe Masse, welche getrocknet bröcklich, etwas hygroskopisch, übrigens an der Luft unveränderlich ist. Es

Digitized by Google

kann ziemlich stark (weit über den Verflüchtigungspunkt des Jods) erwärmt werden, ohne dass es eine Zersetzung erleidet; bei einer höhern Temperatur entweicht aber Jod, und eine kohlige Masse hinterbleibt. In einer Glasröhre stark erhitzt, schmilzt es, dann entweicht Jod nebst den brenzlichen Producten des Solanins und eine lockere Kohle bleibt zurück. Im Platinlöffel rasch erhitzt, schmilzt das Jodsolanin, es entzündet sich und brennt mit Flamme, indem es eine Kohle hinterlässt, welche völlig verflüchtigt werden kann.

Dieser Körper zeichnet sich durch seine Schwerlöslichkeit aus. Alkohol (0,840—0,815 specif. Gew.) wurden, letzterer selbst nach 14tägiger Einwirkung, nur schwach gefärbt; die Lösung enthielt etwas Jodsolanin aufgelöst, indem die nach dem Verdunsten des Alkohols zurückbleibende braune Masse beim Erhitzen in der Platinschale verkohlt wurde. Der grösste Theil des Jodsolanins blieb jedoch ungelöst, obgleich etwa die 30fache Menge Alkohol angewendet worden war.

Ganz ähnlich verhielt es sich gegen Aether. Wasser dagegen blieb ganz ungefärbt, jedoch wurde dasselbe von ausgeschiedenem Solanin trübe. Es scheint demnach, dass diese Flüssigkeit theilweise zersetzend auf das Jodsolanin einwirkt. Der ungelöste, anscheinend unverändert gebliebene Rückstand verhielt sich bei der pyrochemischen Untersuchung gerade wie das Jodsolanin. Fettes Oel (Mohnöl) wirkte gar nicht auf das Jodsolanin ein. Salpetersäure und Salzsäure (spec. Gew. 1,195—1,110), Salpetersalzsäure, wässerige Jodwasserstoffsäure, ferner Kalilauge und Kochsalzlösung lösten das Jodsolanin nicht völlig auf, selbst beim Kochen nicht, obwohl es, durch die Säure namentlich, etwas zersetzt sein mochte. Nur von concentrirter englischer Schwefelsäure wurde es zu einer dunkelbraunen klaren Flüssigkeit aufgelöst, aus welcher sich beim Verdünnen mit Wasser dunkelbraune Flocken absetzten.

Es wurden auch Versuche gemacht, das Jodsolanin, welches durch Einwirkung des Jods auf lösliche Solaninsalze gebildet wird, durch Alkohol und Aether auszuziehen, die auch theilweise zum Ziele führten. Allein man erhält stets eine grosse Menge freies Jod mit in Auflösung, welches sich nach dem Verdunsten der Flüssigkeit verflüchtigt. (*Arch. der Pharm. XXXV. pag.* 137—141.)

Kleinere Mittheilungen.

Ameisensäure in faulendem Kiefernreisig. Redtenbacher hat aus Kiefernreisig, welches mehrere Monate lang in einem grossen Haufen an freier Luft aufgeschichtet gelegen hatte und beim Auseinanderreissen einen penetranten Ameisengeruch entwickelte, durch Destillation mit Wasser, Sättigung des sehr sauren Destillats mit kohlensaurem Natron und Zersetzung des Natrons mit Schwefelsäure unzweifelhaft Ameisensäure in bedeutender Menge nachgewiesen, offenbar als Zersetzungsproduct des Terpentinöls. — Die an

Digitized by Google

Ameisensäure so reichen Waldameisen errichten ihre Haufen bekanntlich vorzugsweise aus Fichten- und Kiefern-Nadeln. (*Annal. der Chem. und Pharm. XLVII. pag.* 148—150.)

Schwarzes und weisses Salz des Hohofens von Mariazell. Aus dem Lichtloche des mit geschlossener Brust, Holzkohlen und erhitzter Gebläseluft betriebenen Hohofens zu Mariazell fliesst ein weisses Salz aus, welches in Zapfen erstarrt. In den Röhren, durch welche die Gichtgase strömen, bildet sich ein schwarzes Salz. Ein Theil des weissen Salzes erscheint grau durch Vermengung mit Kohlenpulver. Das weisse Salz lässt sich gut zu Bereitung der Goldlösung für die galvanische Vergoldung benutzen. REDTENBACHER fand bei näherer Untersuchung, dass das weisse Salz ein Gemenge von Cyankalium und cyansaurem Kali mit kohlensaurem Kali, Kohle, Eisen und Kohlenstoffeisen ist. Das schwarze Salz verhält sich ähnlich, nur enthält es mehr Kohle und Eisen. Blutlaugensalz als solches ist wegen der hohen Temperatur der Erzeugung schwerlich darin vorhanden. (*Ann. der Chem. und Pharm. XLVII. pag.* 150—153.)

Analyse der neugefassten warmen Quelle zu Asmannshausen, von WILL und FRESENIUS. Das Wasser der dem Rhein zunächst gelegenen, von den fünf bei Asmannshausen entspringenden, erst neuerdings wieder gereinigten und gefassten warmen Quellen hat eine Temperatur von + 31,75° C, entwickelt grosse Blasen von Kohlensäure und enthält Flocken einer ockergelben bareginartigen Substanz, welche ein Gewebe fadenförmiger Kryptogamen darstellt, in das sich Kalk, Magnesia, Eisenoxyd und phosphorsaure Thonerde abgesetzt haben. Das Wasser ist klar, von mildem, schwach alkalischem, kaum salzigem Geschmacke; geruchlos, ohne Reaction auf Lakmus und Curcuma; aber Georginenpapier wird beim Trocknen grünlich. Das spec. Gew. des Wassers ist = 1,00082. Beim Stehen und einmaligen Aufkochen trübt sich das Wasser nicht. Es enthält in 16 Unzen: 2,576717 Gran freie Kohlensäure (6,056 Cub. Zoll), 0,357043 Gr. schwefelsaures Kali, 0,205133 Gr. Chlorkalium, 4,557696 Gr. Chlornatrium, 1,030425 kohlensaures Natron, 0,036096 kohlensaures Lithion, 0,860160 kohlens. Kalk, 0,285926 kohlens. Magnesia, 0,026726 kohlens. Eisenoxydul, 0,012979 phosphorsaure Thonerde, 0,208435 Kieselerde. (*Ann. der Chem. u. Pharm. XLVII. pag.* 198—211.)

Zerstörung des Pestcontagiums. Eine aus verschiedenen medicinischen Notabilitäten zusammengesetzte russische Commission hat in Aegypten Versuche über die Zerstörung des Pestcontagiums durch heisse Luft angestellt. Man liess offenbare Pestkranke wollene Kleidungsstücke 24 St. auf dem Leibe behalten und dann völlig gesunden Individuen, welche vorher eine Quarantäne in durchräucherten Kleidern bestanden hatten, anziehen, nachdem man sie in Zimmern auf 50—60° R. 48 St. lang erhitzt hatte. Die Leute, in einem Versuche 10, in einem zweiten 46 an der Zahl, trugen diese Kleider 15 Tage lang und keiner wurde, selbst einige Wochen nachher, von der Pest befallen. (*Med. Zeit. des Ver. u. s. w.* 1843. *No.* 38.)

Digitized by Google

Anzeiger.

Die Gebühren für die Zeile oder deren Raum sind 2 Ngr. — Alle angezeigten Bücher sind durch **Leopold Voss** in **Leipzig** zu beziehen.

Das

pharmaceutische Institut in Berlin,

welches, während der zehnjährigen Dauer seines Bestehens, mehre hundert junge Männer zu Mitgliedern zählte, hat den Zweck, Pharmaceuten, welche sich ihrer Studien und Prüfung wegen nach Berlin begeben wollen, bei diesem Vorhaben mit Rath und That an die Hand zu gehen, und sich ihrer überhaupt in aller Art anzunehmen. Stellung und Verhältnisse der Mitglieder des Instituts sind dem Standpunkte gebildeter Männer angemessen, und nichts weniger als beschränkend oder lästig, vornämlich beachtenswerth aber ist die Garantie, welche die Einrichtungen des Instituts für ein glückliches Bestehen der Prüfungen gewähren.

Die Bedingungen zur Aufnahme in die Anstalt, welche jederzeit, insbesondere aber Ostern und Michaelis im Jahre erfolgen kann, sind anerkannt billig, und von solcher Art, dass sie selbst für den minder Bemittelten kein Beweggrund sein können, ihn von dem Eintritte in die Anstalt abzuhalten. Auf portofreie Briefe werden sie gern mitgetheilt von dem unterzeichneten Vorsteher des Instituts.

Professor Dr. Lindes.

Allen Aerzten, Wundärzten und Apothekern empfohlen!

Durch jede Buchhandlung von der
Jasper'schen Buchhandlung in Wien zu beziehen:

Handbuch der Pharmacologie,

enthaltend:

Die Pharmacognosie, Pharmacie, Pharmaco-Dynamik, specielle Arzneiverordnungslehre, ein Repertorium von Receptformeln der berühmtesten Aerzte und ein sehr vollständiges alphabetisch geordnetes Register.

Für Aerzte, Wundärzte und Apotheker,

von

Dr. Friedrich Moll.

2 Bände, gr. 8. 115 Bogen broschirt, Wien. Preis: 12 fl. Convm. 8 Rth. 10 Ngl. (8 gGr.) oder 15 fl. Rhein.

In welchem Maasse dieses Werk dem Bedürfnisse unserer Zeit entspricht, beweist die ausserordentlich günstige Aufnahme, die es bisher in Oesterreich gefunden, und sein dort schnell erworbener Ruf wird sich bei dem medicinischen Publikum in ganz Deutschland bewähren, dem es hiermit zum ersten Male geboten wird.

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Hirschfeld.**

Digitized by Google

Pharmaceutisches Central Blatt.

25. Octbr. 1843. № 48.

Redaction: Dr. A. Weinlig.

INHALT. Ueber die Quantität der von einem Menschen ausgeathmeten Kohlensäure, nach den Beobachtungen von ANDRAL und GAVARRET; SCHARLING; BRUNNER und VALENTIN, nebst den Bemerkungen der letzteren über die Theorie der Respiration.

KL. MITTH. Darstellung des salpetersauren Chinins. — Malaria.

Ueber die Quantität der von einem Menschen ausgeathmeten Kohlensäure, nach den Beobachtungen von ANDRAL und GAVARRET; SCHARLING; BRUNNER und VALENTIN, nebst den Bemerkungen der letzteren über die Theorie der Respiration.

Die durch die neuere Thätigkeit in chemisch-physiologischer Beziehung wieder ausserordentlich wichtig gewordene Frage nach der Quantität von Kohlensäure, welche ein Mensch in 24 Stunden ausathmet, hat in kurzer Zeit hintereinander von verschiedenen Seiten Beantwortungen erfahren. Man hat bisher gewöhnlich, da die Angaben von DAVY, ALLEN und PEPYS zu gross erschienen, die auf die Voraussetzung einer völligen Gleichförmigkeit des Athmungsprocesses gegründeten Zahlen von LAVOISIER und SEGUIN benutzt, nach denen der Mensch in 24 Stunden 15661 Gran Sauerstoff ein- u. 8584 Gr. Kohlensäure (= 2820 Gr. Kohlenstoff) ausathmet. PROUT hat jedoch gezeigt, dass jene Voraussetzung irrig und z. B. die über Nacht ausgeathmete Kohlensäuremenge geringer ist.

LIEBIG suchte die fragliche Grösse indirect zu bestimmen, indem er den Kohlenstoffgehalt aller in 24 St. consumirten Nahrungsmittel mit dem Kohlenstoffe der in gleicher Zeit entleerten Excremente verglich und die Differenz als durch den Athmungsprocess entfernt ansah. Er fand so, dass ein erwachsener Mann im Zustande mässiger Bewegung im Mittel täglich 27,8 Loth Kohlenstoff (mehr als doppelt so viel, wie nach LAVOISIER) in Form von Kohlensäure ausathme. —

Digitized by Google

Alles das konnte natürlich eine nochmalige experimentelle Prüfung der Sache nicht überflüssig machen. Die dabei anzustellenden Versuche haben bekanntlich die Hauptschwierigkeit, dass Apparate, welche eine vollständige Aufsammlung der Producte gestatten, in der Regel auch das Athmen selbst irregulär machen. Sehen wir zunächst, wie die drei verschiedenen Beobachter diese Aufgabe zu lösen versuchten.

Andral und Gavarret bedienten sich einer durch Dumas und Boussingault vorgeschlagenen Methode (nach der also auch jedenfalls die ohne nähere Angabe der Methode von Dumas in seinem *Essai* mitgetheilten Versuche über diesen Gegenstand gemacht sind). Sie versahen nämlich das Gesicht des dem Versuche zu unterwerfenden Individuums mit einer geräumigen Maske von Kupferblech, weit genug, um eine volle Exspiration fassen zu können, den Augen gegenüber mit einem Glasfenster und ringsum mit einem luftdicht an den Kopf sich anlegenden Caoutschoukrande versehen. Die Maske hatte 3 Ausgangsröhren, zwei engere, nach unten gerichtete, zum Einathmen und daher mit Ventilen versehen, die sich nur nach innen öffnen konnten und eine weitere, dem Munde gerade gegenüber befindliche, zum Ausathmen. Letztere wurde durch einen mit Gradbogen versehenen Hahn mit einer Reihe von drei luftleer gemachten und mit Thermometern versehenen Glasballons (von der Art, wie sie Dumas und Leblanc bei ihren Luftanalysen anwendeten) in Verbindung gesetzt. Gab man also dem Hahne die richtige Oeffnung, so konnte man den Zug der exspirirten Gase in die luftleeren Ballons so reguliren, dass zwar nicht die geringste Beschwerung der Respiration Statt fand, aber doch jedes eingedrungene Luftquantum nur einmal durch die Lungen gehen konnte. — Man liess jeden Versuch 8—13 Minuten dauern; löste dann, nach geschlossenem Hahne, das Verbindungsrohr der Ballons mit der Maske, verband es mit dem obern Ende eines Barometers und liess nun stehen, bis die Thermometer in den Ballons die Temperatur der äussern Luft ergaben, zugleich wurde der Stand des erwähnten Barometers (unter Correction für Capillarität und Tension des Wasserdampfes), so wie der äussere Barometerstand notirt und ferner, da die Ballons jedesmal mit Feuchtigkeit beschlugen, mit Recht angenommen, dass die Luft in den Ballons mit Feuchtigkeit gesättigt sei. Nach diesen Daten liess sich leicht das Volumen trockner Gase bei 0° und 0,76 Bar. berechnen, was die Ballons aufgenommen hatten, da die Capacität der Ballons unter gleichen Umständen bekannt war. Der Ausdehnungscoëfficient der Luft wurde = 0,00366 angenommen. In jedem Versuche wurden circa 130 Litres trockner Gase gesammelt. — Der Apparat zu Bestimmung des Kohlensäuregehaltes der Luft war der Dumas'sche mit Leblanc's Abänderungen. Er bestand aus einem Liebig'schen Apparate mit ausgekochter Schwefelsäure, 2 gebogenen Röhren mit Bimsstein, der mit Schwefelsäure befeuchtet war, dann einem Liebig'schen Apparat mit Kalilauge von 45° und einem gekrümmten Rohr mit Bimsstein, der mit Kalilauge befeuchtet war. Daran schloss sich wieder ein gekrümmtes

Digitized by Google

Rohr mit schwefelsaurem Bimsstein. Der ganze Apparat wurde einerseits mit den gefüllten Ballons, andererseits mit drei luftleeren Ballons verbunden, und die mit Gradbogen versehenen Hähne so geöffnet, dass in 12—15 Stunden 40 Litres Gas durch den Apparat gingen. — Es versteht sich, dass bei dieser Methode viele unzersetzte Luft sich im Apparate befindet, da man die Subjecte nicht auf das genau genommen nothwendige Quantum von Luft beschränken kann. Dadurch wird allerdings die Kohlensäuremenge etwas zu gross ausfallen, aber so unbedeutend, dass diess die allgemeinen Resultate kaum afficirt. — Durch die sehr gute Uebereinstimmung mehrerer mit demselben Individuum hintereinander angestellter Versuche ergab sich die Genauigkeit des Verfahrens.

Scharling verfuhr auf eine ganz andere Weise. Er liess einen grossen hölzernen Kasten verfertigen, der 52542 Cubikzoll oder ungefähr 30 Cubikfuss (1 Cubikmeter) Luft fasst. Nachdem alle Ecken und Kanten mit Kitt gefüllt waren, wurde der Kasten von innen und aussen mit Papier beklebt. Der Deckel war so eingerichtet, dass er von der, im Kasten befindlichen Person, durch mehrere Wirbel zugeschraubt werden konnte. Wenn diess geschehen war, wurde die Fuge zwischen Kasten und Deckel von aussen verkittet; darauf wurde eine Lage genässter Blase und endlich eine Lage Papier über die, zwischen Kasten und Deckel befindlichen verkitteten* Stellen, geleimt. In dem obern Theile des Kastens waren zwei Röhren luftdicht eingepasst, die in zwei Flaschen mit Schwefelsäure gingen, von denen jede wieder mit vier Flaschen mit kaustischem Kali, einer Flasche mit Schwefelsäure, und einem Rohre mit trocknem kaustischem Kali verbunden war; alles auf ähnliche Weise, wie bei der Verbrennung in den Elementar-Analysen organischer Körper. Die erwähnten Kalirohren standen ferner durch Röhren mit Gläsern in Verbindung, die Kalkwasser enthielten, und unter den Recipienten zweier Luftpumpen standen. Die aus dem Kasten strömende Luft wurde bei ihrem Durchgange durch die ersten Flaschen mit Schwefelsäure, von aller Feuchtigkeit befreit, während die Kohlensäure der Luft von der kaustischen Kaliauflösung aufgenommen wurde. Die letzten Flaschen mit Schwefelsäure dienten zur Aufnahme des, vom Luftstrome aus der Kaliauflösung mit fortgerissenen Wassers. Die mit kaustischem Kali gefüllten Röhren sollten den etwaigen Rest von Kohlensäure aufnehmen, der bei einem zu schnellen Pumpen von der Kaliauflösung nicht absorbirt worden war. Das Gewicht dieser Röhren nahm jedoch nicht zu, so wie auch das Kalkwasser nie in der Masse selbst unklar wurde, sondern nur an den obersten Seiten, wo das Wasser durch den starken Luftstrom verdampfte.

An der unteren Seite des Kastens war ein Loch angebracht, worin von aussen Liebig's Kaliapparat eingepasst war; indem die,

* Dieses Verkitten geschah bei den spätern Versuchen blos mit einer Mischung geschlemmter Kreide und Schweinefetts.

Digitized by Google

während des Versuchs in den Kasten strömende Luft durch diesen Apparat gehen musste, wurde sie von aller Kohlensäure befreit.

Um die Dichtigkeit des Kastens zu prüfen, wurde ein mit Oel gefülltes Differentialbarometer so angebracht, dass man sehen konnte, ob die Spannung der Luft im Kasten eine Vermehrung oder Verminderung erlitte, sammt wie gross eine solche, etwaige Veränderung sei. Hierbei konnte man sich während des ganzen Versuchs überzeugen, dass die Luft keinen andern Ausweg aus dem Kasten hatte, als durch die Kaliapparate. Gewöhnlich zeigte das Barometer 9—12 Linien Oeldruck weniger im Innern des Kastens als ausserhalb desselben. Wurde mit dem Pumpen inne gehalten, bemerkte man nach kurzer Zeit einen grösseren Druck der im Kasten befindlichen, als der äussern Luft; eine natürliche Folge ihrer Volumzunahme bei einem successiven Steigen ihrer Wärme. — Wurde die Mündung des Kaliapparates unten verschlossen, konnte man die Verdünnung auf einen Unterschied von 18 bis 24 Linien treiben.

Anstatt der beiden Luftpumpen brachte man später die Luftcirculation durch eine Verbindung der doppelten Kaliapparate etc., mit einem Stückfass voll Wasser, hervor. Die Ausströmung des Wassers wurde mittels einiger Hähne regulirt. Hierdurch wurde in der Regel im Kasten eine Luftverdünnung von 4 bis 6 Linien Oeldruck erreicht. Schon dieser geringe Unterschied des Druckes der innern und äussern Luft war hinreichend um ein so starkes Zusammendrücken der Seitenwände des Kastens zu bewirken, dass man in den ersten Secunden ein Krachen des ganzen Kastens hörte.

Um die Quantität Kohlensäure zu bestimmen, die sich beim Anfange und am Schlusse jedes Versuchs im Kasten befand, wurden 6 graduirte und mit Quecksilber gefüllte Glasröhren angewandt, indem man beim Anfange eine oben im Kasten, eine unten und die dritte in der Mitte, so wie beim Schlusse die drei übrigen auf ähnliche Weise ausleerte. Bei den früheren Versuchen überliess man es der im Kasten befindlichen Person, die Röhren zu leeren, und sie in ein Gefäss mit Quecksilber zu stellen; später aber wendete man einen eignen Mechanismus an. Dieser Mechanismus bestand der Hauptsache nach aus einer elastischen, hölzernen Feder, die eine hölzerne Stange trug, auf der drei Schalen mit Quecksilber angebracht waren; eine oben dicht an der Decke des Kastens, eine im mittleren und eine im untern Theile. Theils im Innern des Kastens, theils oben auf demselben, wurden hölzerne Klemmen für die Glasröhren in passenden Entfernungen angebracht, so dass die mit Quecksilber gefüllten, und mittels der erwähnten Schalen durch Quecksilber gesperrten Röhren, in unveränderter Stellung bleiben konnten, wenn man die Schalen mit Quecksilber so tief niederdrückte, dass das Quecksilber der Röhren hinauslaufen konnte. Das Niederdrücken der Schalen wurde mittels einer eisernen Stange ausgeführt, die luftdicht durch die Decke des Kastens ging, und mit dem Stücke Holz in Verbindung stand, worauf die drei mit Quecksilber gefüllten Schalen ruhten. Sobald der Druck auf die eiserne Stange aufhörte, wurden die Schalen vermittelst der

Digitized by Google

Feder wieder gehoben, indem diese aufs Neue ihre anfängliche Stellung einnahm. Das oberste Rohr war luftdicht in die Kastendecke eingepasst, so dass sein unteres Ende nur einige Zoll in den Kasten hinabreichte. — Zwei solcher Mechanismen waren im Kasten angebracht, von denen der eine zur Leerung der Röhren beim Anfange, der andere am Schlusse des Versuchs diente. Um indess die ganze Luftmasse im Kasten so gleichförmig als möglich zu machen, wurde der Kasten kurz vor dem Gebrauche der Röhren mit einem Federwisch gefächelt. Wurde diess vergessen, zeigte sich im oberen, mittleren und unteren Theile des Kastens eine ziemliche Verschiedenheit der Kohlensäuremenge.

Die Wärme im Kasten wurde durch 2 Thermometer bestimmt. Bei den ersten Versuchen wurden diese jede 10 Minuten untersucht, um zu sehen, ob wesentliche Veränderungen mit der Wärme Statt fänden; da man aber ein gleichförmiges Steigen derselben gewahrte, welches während der Zeit des Versuchs nie höher als 3°, und oft nur $^1/_2$° war, so beschränkte man sich zuletzt darauf, den Stand der Thermometer beim Anfange und am Schlusse zu beobachten.

Schon die früheren Untersucher hatten gefunden, dass, wenn man eine an Kohlensäure reiche Luft zum Athmen gebraucht, verhältnissmässig weniger Kohlensäure entwickelt wird, als beim Gebrauch gewöhnlicher atmosphärischer Luft; diess fand man bestätigt, und sah sich genöthigt, den ersten Plan, 4—5 Stunden aufs Mal, im Kasten zuzubringen, aufzugeben. Man hielt es für das Richtigste, während des Verkittens des Deckels eine rasche Luftcirculation zu unterhalten, und brachte dehalb im obern und untern Theile des Kastens verschiedene Löcher an, die beim Beginne des Versuchs leicht durch einige Pfropfen verschlossen werden konnten. Ferner wurde die eine Luftpumpe, die durch ein eignes Rohr mit dem Kasten in directe Verbindung gesetzt werden konnte, in beständiger Bewegung gehalten.

Die dem Versuche unterworfenen Individuen beschäftigten sich während des Versuchs mit Lesen, Rechnen u. s. w., die Kinder spielten, die Mädchen strickten. Nur des Nachts wurde sich möglichst ruhig verhalten und dann auch, die meist nur eine Stunde dauernden Versuche verlängert, um ein Einschlafen möglich zu machen. Kurz es wurde alles Mögliche gethan, um die Personen während der Versuche in vollkommen gemüthsruhigem und normalem Zustande zu erhalten.

Brunner und Valentin, welche es weniger auf die absolute Menge der ausgeathmeten Kohlensäure, als vielmehr auf ihr Verhältniss zum eingeathmeten Sauerstoffe abgesehen hatten, richteten ihre Aufmerksamkeit bei den an sich selbst angestellten Versuchen weniger auf die möglichste Freiheit des Athmungsprocesses selbst, als darauf, dass von den gesammelten Gasen nichts verloren gehen konnte. Sie bedienten sich zweier verschiedener Apparate zu ihren beiden Versuchsreihen. Für die erste Reihe diente eine dreihalsige Flasche. Der eine Seitentubulus nahm luftdicht eine zweimal gekrümmte, mit Asbest und luftfreier Schwefelsäure gefüllte Röhre auf, welche sich

Digitized by Google

am äussern Ende mundstückartig erweiterte, um das luftdichte Anlegen des Mundes bei der Exspiration zu gestatten. Durch die ganz gewöhnliche Exspirationskraft konnte so die exspirirte Luft in die Flasche übergetrieben werden, wo sie trocken anlangte*.

Der mittlere Flaschenhals enthielt eine luftdicht aufgekittete stählerne Fassung mit zwei Ausgängen. Der eine dieser letztern führte rechtwinklig nach aussen und konnte Behufs der Analyse der gesammelten Luft mit Absorptionsapparaten verbunden werden, der andere führte gerade nach oben in einen mit Quecksilber gefüllten Trichter. Beide waren während des Sammelns luftdicht durch Hähne geschlossen. Der dritte seitliche Hals der Flasche enthielt einen luftdicht eingekitteten gläsernen Heber, dessen einer Arm fast bis auf den Boden der Flasche reichte, während der äussere in ein mit Wasser gefülltes Glas so eintauchte, dass das Niveau der Flüssigkeit einige Linien über der innern Hebermündung stand. Durch diesen Apparat wurde nun ¼ Stunde lang geathmet. Die in der Athmungsflasche befindliche Atmosphäre wird schon vermöge der Einrichtung des Hebers, der wohl bei jeder Exspiration Luft austreten, aber bei der Inspiration keine eintreten lässt, bald verdrängt, wozu noch kommt, dass die ausgeathmete Luft, als die wärmere, den obern Theil der Flasche einnimmt und daher die darin befindliche kältere Luft zur Hebermündung treibt. Nach 15 Minuten ist sicher kein anderes, als ausgeathmetes Gas in der Flasche**. Ist das Durchathmen vollendet, so wird das Mundstück durch einen mit Kitt umgebenen Bleipfropf luftdicht geschlossen und in das die Mündung des Hebers verschliessende Glas giesst man einige Zoll hoch Quecksilber. Man lässt es nun stehen, bis letzteres nicht mehr steigt, öffnet dann den Hahn des Quecksilbertrichters und lässt so viel Quecksilber in die Flasche fallen, dass das Gas innerhalb unter einem etwas grössern Drucke steht, als die Atmosphäre. Man kann nun den Raum der Flasche getrost durch den oben erwähnten rechtwinkligen Ausgang der mittleren Tubulatur mit den Absorptionsapparaten verbinden, ohne dass etwas eindringen kann. Man verbindet nun mit diesem Ausgange erst eine mit Bimsstein und Schwefelsäure angefüllte Trocknungsröhre, an diese aber ein Phosphoreudiometer. Dieses ist eine lange horizontale Glasröhre, welche in ihrem verengten, an das Trocknungsrohr angefügten Ende ein Stückchen Phosphor enthält, darauf folgt eine lange, mit Baumwolle erfüllte Erweiterung, darauf wieder ein engeres, in der Mitte zu einer Kugel erweitertes, etwas Bimsstein und Schwefelsäure enthaltendes Stück. An dieses Eudiometer wird nun wieder eine lange, durch eine Verengerung in zwei Hälften geschiedene Röhre gefügt, deren erstere Hälfte frisch gelöschten, mit einer gesättigten Auflösung von

---

* Ein directer Versuch hatte gelehrt, dass diese erste Schwefelsäureröhre die Feuchtigkeit vollständig absorbire.

** Die Flasche hat etwa 1200 c. c. Inhalt und jeder der Beobachter athmete per Minute etwa 9000 c. c. Gas aus.

Digitized by Google

kaustischem Kalke getränkte Kalk enthält, während in der zweiten sich Bimsstein und Schwefelsäure befindet und beide durch einige Porcellanstückchen und etwas Baumwolle getrennt sind. Dieses letzte Rohr steht endlich durch einen angefügten gebogenen Schenkel mit einer Flasche in Verbindung, die Kalkwasser enthält, doch wird das Letztere bei richtiger Leitung des Processes nie Kohlensäure aufnehmen. Ist Alles so vorgerichtet, so lässt man das Quecksilber aus dem Trichter allmälig in die Flasche laufen und treibt dadurch den Inhalt derselben langsam durch das Röhrensystem, während man den Phosphor im Eudiometer durch eine Lampe erwärmt. Sobald so viel durchgegangen ist, dass man vollständige Verdrängung der vorher im Apparate gewesenen atmosphärischen Luft annehmen kann, so schliesst man das Quecksilber ab, lässt erkalten, nimmt die Kalkröhre ab, verschliesst sie, tarirt sie genau und bringt sie wieder an ihren Ort. Nun erst beginnt die eigentliche Analyse, indem man durch Oeffnung des Hahns langsam ein bestimmtes Volumen Quecksilber in ganz feinem Strahle in die Flasche laufen lässt. Es bleibt nun aller Sauerstoff im Eudiometer, alle Kohlensäure in der Kalkröhre, und beide lassen sich nach Beendigung des Versuchs und nach dem Erkalten direct wägen. — In allen Versuchen wurden 618,457 c. c. Exspirationsluft in Zeitraume von 20–30 Minuten analysirt. — Bei Berechnung der Versuche nahm man das Gewicht von 1 Litre Sauerstoff bei 0° und 0,76 Bar. = 1,4323 Grm., von 1 Litre Kohlens. = 1,2675 Gr. und von 1 Litre Stickstoff = 1,2675 Grm. an, den Ausdehnungscoëfficient für Luft, Sauerstoff und Stickstoff = 0,103665, für Kohlensäure = 0,00369087. Hat man hiernach aus den Gewichtsdifferenzen das Vol. des Sauerstoffs und der Kohlensäure gefunden, so ist der Rest das Vol. des Stickstoffs und aus diesem ergiebt sich von selbst das Quantum der eingeathmeten Luft.

Zur zweiten Versuchsreihe bedienten sich Brunner u. Valentin folgenden Apparates: Eine grosse Flasche von nahe 15000 Cub. Cent. Inhalt wurde mit einem doppelt durchbohrten Bleipfropfe verschlossen, mit gesättigter Kochsalzlösung gefüllt und dann beide Oeffnungen mit Korken verschlossen. Diese Flasche wurde über einem Becken mit Salzwasser (über welchem ein Bret mit einem Loche lag), so umgestürzt, dass der Hals unter das Salzwasser tauchte, darauf aber die Korke herausgezogen. Nun führte man das Ende eines gekrümmten, mit einem Athmungsmundstücke versehenen Blechrohrs in die Flasche ein (nachdem man die Luft aus dem Rohre durch Salzwasser verdrängt hatte), so dass es immer etwa 3 Zoll hervorragte und athmete dann durch dieses Rohr dergestalt, dass man mit der Nase inspirirte, durch das Rohr aber bei geschlossener Nase exspirirte. Ist die andere Oeffnung der Flasche gross genug, dass das Wasser hinreichend schnell entweichen kann, steht das Mundstück möglichst viel höher, als die innere Mündung des 5–6 Linien weiten Rohres, so geht diess recht leicht von Statten und man füllt die ganze Flasche in 1,5 bis 1,8 Minuten mit Expirationsproducten an. Man lässt nun etwas abkühlen, zieht das Athmungsrohr aus, verkorkt die Oeffnungen wieder

Digitized by Google

stellt die Flasche aufrecht, steckt nun in die eine Oeffnung des Pfropfes den einen Schenkel eines Hebers, dessen anderer Schenkel in ein mit Salzlösung gefülltes Gefäss so tief eintaucht, dass die Flüssigkeit einige Linien über der innern Mündung des Hebers steht. Die andere Oeffnung der Flasche wird mit einem $2^1/_2$ Fuss langen mit Bimsstein und gekochter Schwefelsäure gefüllten Trocknungsrohre, dieses mit dem oben beschriebenen Kalkrohre und letzteres wieder mit dem Phosphoreudiometer verbunden; den Beschluss des ganzen macht ein Aspirator mit Oel gefüllt. Lässt man jetzt aus dem Aspirator ein bestimmtes Volumen Oel abfliessen, so dringt, indem durch den Heber Salzwasser nachfliesst, das Gas der Flasche langsam durch das Röhrensystem, verliert dort erst den Wasserdampf, dann die Kohlensäure, endlich den Sauerstoff und nur der Stickstoff tritt in den Aspirator. Nur dem Stickstoffe entspricht daher das abgelaufene Oelvolumen, und man muss ihm das aus den Gewichtszunahmen berechneten Vol. des Sauerstoffs und der Kohlensäure hinzuaddiren, um das ganze untersuchte Gasvolumen zu erhalten. Die Rechnungen werden wie oben ausgeführt. Salzwasser wird angewendet, da es sehr wenig Kohlensäure absorbirt. In jeder Analyse wurden 529,42 c. c. Stickstoff durchgezogen. — Wenn man die Kalkröhre bei Anwendung dieses Apparates gleich zu Anfange tarirt, so kann man auf diese Art auch die absoluten Mengen der ausgeathmeten Kohlensäure finden, wenn man die Zeit notirt hat, in welcher das durchgezogene Gasvolumen ausgeathmet worden war.

Resultate: *A. Absolute Menge der ausgeathmeten Kohlensäure.*

Andral und Gavarret drücken ihre Resultate per Stunde aus; sie sind in folgender Tabelle enthalten:

Männliches Geschlecht:

Alter.	Entwicklung des Muskelsystems.	Verbrannter Kohlenstoff per Stunde.
8 Jahr	mittel	5,0 Gr.
10 „	sehr entwickelt	6,8
11 „	desgleichen	7,6
12 „	mittel	7,4
12 „	sehr entwickelt	8,3
14 „	mittel	8,2
15 „	desgleichen	8,7
$16^1/_2$ „	gut entwickelt	10,2
17 „	desgleichen	10,2
18 „	desgleichen	11,1
19 „	desgleichen	11,2
20 „	desgleichen	10,8
24 „	mittel	11,4
24 „	desgleichen	11,6

Digitized by Google

Alter.	Entwicklung des Muskelsystems.	Verbrannter Kohlenstoff per Stunde.
26 Jahr	ausserordentlich entwickelt	14,1 14,1
26 „	mittel	11,0
27 „	gut entwickelt	11,8
28 „	desgleichen	12,4
31 „	gut entwickelt	11,3 10,9 11,3
32 „	gut entwickelt	11,5
33 „	mittel	10,7 10,8 10,4 10,6 10,5 11,2
37 „	mittel	10,7
40 „	sehr entwickelt	12,1
41 „	mittel	10,4
45 „	sehr mager	8,6 8,5 8,8 8,7
48 „	gut entwickelt	10,5
50 „	desgleichen	10,7
51 „	mittel	10,1
54 „	sehr entwickelt	10,6
59 „	mittel	10,0
60 „	ausserordentlich entwickelt	13,6
63 „	desgleichen	12,4
64 „	schwach	8,7
68 „	mittel	9,6
76 „	schwach	6,0
92 „	ausserordentlich entwickelt	8,8
102 „	atrophisch	5,9

Weibliches Geschlecht:

Lebensperiode.	Alter.	Muskelsystem.	Verbrannter Kohlenstoff per Stunde.
Vor dem Erscheinen der Menstruation.	10	gut entwickelt	6,0
	11	desgleichen	6,2
	13	mässig	6,3
	15½	sehr entwickelt	7,1

Digitized by Google

Lebensperiode.	Alter.	Muskelsystem.	Verbrannter Kohlenstoff per Stunde.
Während der Menstruationszeit.	15½	mittel	6,3
	19	sehr entwickelt	7,0
	22	gut entwickelt	6,7
	26	schwach	6,0
	26	mittel	6,3
	32	desgleichen	6,2
	45	desgleichen	6,2
Nach Beendigung der Menstruation.	38	mittel	7,8
	42	gut entwickelt	8,3
	43	sehr entwickelt	8,6
	44	desgleichen	9,9
	49	mittel	7,4
	52	desgleichen	7,5
	56	desgleichen	7,1
	63	desgleichen	6,9
	66	desgleichen	6,8
	76	sehr entwickelt	6,6
	82	mittel	6,0
3 M. schwanger	42	gut entwickelt	7,8
5 M. schwanger	32	desgleichen	8,1
7½ M. schwanger	18	schwach	7,3
8½ M. schwanger	22	gut entwickelt	8,4

Hieraus ergiebt sich also, dass im Allgemeinen bei beiden Geschlechtern die Kohlensäureexspiration mit dem Alter bis zu einem gewissen Grade, dem 40—45 Jahre zu- und dann wieder abnimmt; dass die Quantität der ausgeathmeten Kohlensäure speciell mit der Entwicklung des Muskelsystems wächst; dass Weiber weniger Kohlensäure bilden, als Männer; dass die Kohlensäurebildung bei Weibern mit Eintritt der Menstruation ihr Maximum erreicht und dann nicht weiter steigt, mit Ausnahme der Schwangerschaft, bis zum Wiederaufhören der Menstruation, wo abermals ein Steigen bemerklich wird. — Im Mittel verbrennt ein erwachsener Mann von mittlerer Constitution stündlich 10,5—11 Gr. Kohlenstoff, eine erwachsene Frau im nichtschwangern Zustande 6,5—7, während der Schwangerschaft 8, nach Aufhören der Menstruation 7,5—8,5.

Dumas fand auch 10 Grm. per Stunde als die mittlere Menge des von einem erwachsenen Menschen verbrannten Kohlenstoffs.

Scharling's Versuche wurden angestellt an folgenden Individuen: 1) einem 35jährigen Manne von 131 *Ø.* Gewicht, 2) einem 16jährigen Manne von 115½ *Ø.*; 3) einem 28jährigen Manne (Soldat) von 164 *Ø.*; 4) einem 19jährigen Frauenzimmer von 111½ *Ø.*; 5) einem

Digitized by Google

$9^3/_4$ jährigen Knaben von 44 *Ll.*; 6) einem 10jährigen Mädchen von 46 *Ll.*

Die verbrannte Kohlenstoffmenge betrug per Stunde:

Nummer der Person.	Kohlenstoffmenge.	Bemerkungen.
1.	145 Gran.	nüchtern
im Juni bei grosser	190	nach d. Frühstück u. Spaziergang
Hitze.	118	
	130	hungrig
	148	
	165	2 St. nach dem Essen
	142	
	160	nach dem Thee
	160	
	100	schlafend
2.	114 Gran.	schläfrig
meist im Juni bei	144,2	nüchtern
grosser Hitze.	139,8	nüchtern und hungrig
	136,6	
	177	$^1/_2$ St. nach dem Frühstück
	167,7	$2^1/_2$ St. nach dem Frühstück
	180,8	2 St. nach dem Essen
	163,4	
3.	137,8	schlafend
im October	111,9	nüchtern
	159,4	gleich n. d. Frühstück u. Arbeiten
	147,8	
	180,2	
	188,9	nach dem Essen
	194,7	3 St. nach dem Essen
	178,3	nach der Arbeit
	171,3	
	186,5	
	122,3	schlafend
4.	98,9	während des Essens
im October	91,3	nüchtern
	92,6	nach dem Abendessen
	133,8	1 St. nach dem Frühstück
	117,0	1 St. nach dem Essen
	137,6	
	108,9	während des Essens
5.	76,2	nüchtern
im Herbst.	94,8	Frühstückend
	113,8	nach dem Frühstück
	91,5	
	119,3	1 St. nach dem Essen

Digitized by Google

Nummer der Person.	Kohlenstoffmenge.	Bemerkungen.
	69,8	Essend
	84.5	2 St. nach dem Abendessen
	74,8	wurde schläfrig
6.	65,5	schlafend
im Herbst.	95,3	nach dem Frühstück
	70,7	
	96,4	
	103,0	nach dem Essen
	75,1	
	91,5	
	99,0	kurz nach dem Vesperbrode
	77,9	
	75,1	schlafend

Nehmen wir an, dass Erwachsene 7, Kinder 9 Stunden des Tags schlafen, so ergiebt sich im Mittel die verbrannte Kohlenstoffmenge:

	in 24 Stunden.	in 1 Stunde.
1.	14 Lth. 171 Gr. = 219,47 Grm.	9,188 Grm.
2.	15 Lth. 1 Gr. = 224,37 Grm.	9,389 „
3.	16 Lth. 17 Gr. = 239,71 Grm.	9,980 „
4.	11 Lth. 29 Gr. = 165,88 Grm.	6,812 „
5.	8 Lth. 222 Gr. = 133,13 Grm.	5,517 „
6.	5 Lth. 92 Gr. = 125,42 Grm.	5,226 „

Die einzelnen Versuche zeigen schon, dass die ausgeathmete Kohlensäuremenge sehr wechselt und dass eine Menge Umstände darauf verändernd einwirken können. Hunger und Ruhe vermindern, Sättigung und Arbeit vermehren sie, am Tage ist sie grösser als in der Nacht (ziemlich 1,24 : 1 im Durchschnitt). Im übrigen stimmen die Resultate recht gut mit denen von Andral und Gavarret, wenn man bedenkt, dass diese nur am Tage experimentirten, obige Zahlen aber den Durchschnitt von Tag und Nacht geben sollen. Die Differenzen zwischen dem bei derselben Person beobachteten Maximum und Minimum verhalten sich wie 1,5 : 1 bis 1,74 : 1, im Mittel 1,616 : 1.

Berechnet man die ausgeathmete Kohlensäuremenge für gleiche Gewichte des Körpers, so findet man dann, dass Kinder etwas mehr Kohlenstoff verbrennen als Erwachsene.

Uebelbefinden vermindert die Kohlensäuremenge, überhaupt richtet sich die verbrannte Kohlenmenge theils nach der jedesmaligen Fähigkeit der Respirationsorgane zu Ausführung des Processes, theils nach der Statt findenden Blutbewegung.

Den Einfluss der Muskularbewegung auf die verbrannte Kohlenstoffmenge zeigen einige Versuche deutlich, die Dr. H. Hofmann während einer Fussreise unternahm. Er ass möglichst einfach und wenig, trank nicht und ging den ganzen Tag, wog alle Nahrung und jede Excretion, die sich bestimmen liess (selbst den Nasenschleim), natürlich

Digitized by Google

auch sich selbst. Er fand dabei, dass der Gewichtsverlust des Körpers nie erreicht wurde durch den Ueberschuss der Excremente über die Nahrung und dass also stets ein Verlust an Substanz durch Haut und Lungen blieb, der über 1 *Kl.* betrug. Die näheren Data über diese Versuche müssen wir hier übergehen.

Brunner und Valentin fanden an sich selbst das Gewicht des per Stunde ausgeathmeten Kohlenstoffs 8,7 bis 11,0 Grm.; im Mittel 10,4. Das Volumen der ausgeathmeten Kohlensäure per Stunde im Mittel 21,8 Litres und das Volum der ganzen ausgeathmeten Luft per Stunde im Mittel = 540 Litres.

Auch diese Zahlen stimmen also mit dem der früheren Beobachter recht gut überein. Werden die Correctionen angebracht, welche der Feuchtigkeit wegen nöthig sind, so stellt sich die ausgeathmete Kohlenstoffmenge per Stunde auf 11,2 Grm. und die Kohlensäure auf 23,5 Litres im Mittel.

B. Relative Verhältnisse der Bestandtheile der ausgeathmeten Luft überhaupt und Theorie der Respiration.

Hierüber haben nur Brunner und Valentin Versuche angestellt. Sie fanden:

Individuum.	Zahl der Versuche.	Volumenprocente.			Volumenproc. im Verhältnisse zur Atmosphäre. fehlen- der 0.	Differenz des N.	Gewichtsprocente.			Gewichtsproc. im Verhältnisse zur Atmosphäre. fehlen- der 0.	Differenz des N.
		CO_2.	O.	N.			CO_2.	O.	N.		
Brunner.	Mittel aus 12 Versuchen 1e Reihe	4,356	16,007	79,547	4,720	+ 0,362	6,522	17,428	76,050	5,582	—0,940
	Mittel aus 4 Versuchen 2e Reihe	3,825	16,306	79,869	4,508	+ 0,683	5,749	17,735	76,516	5,275	—0,474
Thomas.	Mittel aus 4 Versuchen 1e Reihe	4,673	15,895	79,432	4,920	+ 0,329	6,975	17,165	75,860	5,845	—1,130
Valentin.	Mittel aus 2 Versuchen 1e Reihe	4,316	16,143	79,541	4,671	+ 0,356	6,458	17,481	76,061	5,529	—0,929
	Mittel aus 12 Versuchen 2e Reihe	4,641	15,783	79,576	5,032	+ 0,391	6,945	17,089	75,965	5,920	—1,025
Totalmittel		4,380	16,033	79,587	4,783	+ 0,402	6,546	17,373	76,081	5,637	—0,909

Es ergiebt sich also zunächst, dass die beobachteten Veränderungen des Stickstoffs ganz in die Gränzen der Beobachtungsfehler fallen und der Stickstoff als indifferent angesehen werden kann. Dagegen enthält die exspirirte Luft ein Volumen Kohlensäure, welches nur wenig kleiner ist, als das fehlende Volum Sauerstoff (natürlich fallen daher die Gewichtsprocente der Kohlensäure etwas grösser aus, als die des fehlenden Sauerstoffs und daher auch die Differenz des Stickstoffs dem Volumen nach positiv, dem Gewichte nach negativ erscheint), so dass also, bis auf eine kleine, zu anderen Zwekken in den Körper geführte Menge, aller absorbirte Sauerstoff als Kohlensäure wiedererscheint. — Da nach GRAHAM's Diffusionsgesetze Gase, welche unter gleichem Drucke von einer thierischen Membran getrennt sind, im umgekehrten Verhältnisse der Quadratwurzeln ihrer Dichtigkeit sich austauschen, also auf 1 Vol. ausgehender Kohlensäure 1,17585 Vol. Sauerstoff hineingehen, so lehrt die Vergleichung der Zahlen, dass der Austausch beider Gase in der Respiration ganz nach dem Diffusionsgesetze Statt findet. Namentlich gab eine möglichst genau angestellte Versuchsreihe Resultate, in denen die gefundenen Zahlen für Kohlensäure und fehlenden Sauerstoff fast genau mit den nach dem Diffusionsgesetze berechneten übereinstimmen:

Volumenprocente der ausgeathmeten Luft.			Absorbirter 0.	Berechnete CO_2.	Differenz.
CO_2.	O.	N.			
3,850	16,270	79,185	4,690	3,994	+ 0,144 p. c.
3,593	16,034	79,185	4,931	4,199	+ 0,606
3,949	16,090	79,185	4,887	4,162	+ 0,213
3,777	16,090	79,185	4,914	4,192	+ 0,415
3,759	16,095	79,185	4,922	4,192	+ 0,433
4,483	15,328	79,185	5,698	4,853	+ 0,370
4,752	14,733	79,185	6,362	5,418	+ 0,660
4,588	14,852	79,185	6,253	5,325	+ 0,737

Bei der Respiration, die hiernach ein rein mechanischer Vorgang ist, wird also die eingeathmete Luft zuerst auf 37°,5 C erwärmt und für diese Temperatur mit Wasserdampf gesättigt, was bei der grossen Vertheilung sehr schnell möglich ist. Sie erleidet dann eine einfache Diffusion; der Stickstoff bleibt völlig unafficirt, es werden 1,1742 Vol. Sauerstoff absorbirt und dafür 1 Vol. Kohlens. ausgehaucht, oder auf jedes Vol. absorbirten Sauerstoffs erscheinen 0,8516 Vol. Kohlensäure. Bei der Schärfe, mit der das Diffusionsgeschäft hier eingehalten wird, können von anderen Gasen höchstens Minima aufgenommen oder ausgeathmet werden. Dass Wasserstoff, Kohlenwasserstoff und Kohlenoxydgas in der exspirirenten Luft nicht vorhanden sind, haben die Verf. noch durch einige directe Versuche nachgewiesen; dagegen gehen kleine Mengen organischer Substanz beim Athmen mit fort, denn die Schwefelsäure, durch welche man ausathmet, färbt sich stets roth.

Digitized by Google

Es bedarf wohl kaum der Bemerkung, dass die Verf. bei Berechnung der mitgetheilten Versuche mit der äussersten Genauigkeit verfuhren und keine nur irgend nöthige Correction vernachlässigten, doch müssen wir in Bezug auf die Details auf die Originalabhandlungen verweisen. (*ANDRAL und GAVARRET in Annal. de Chim. et de Phys. Trois. Sér. VIII. Juin.* 1843. *pag.* 129—150. *SCHARLING Ann. der Chem. und Pharm. XLV. pag.* 214—242., *HOFMANN ibid. p.* 242—249, *BRUNNER und VALENTIN Medicinische Vierteljahrsschrift; Archiv für physiol. Heilk. von ROSER und WUNDERLICH. Zweiter Jahrg.* 1843. *Heft* 3. *pag.* 373—417.)

Kleinere Mittheilungen.

Darstellung des salzsauren Chinins. Bekanntlich hat die Darstellung dieses Salzes durch Zersetzung des schwefelsauren Chinins mit Chlorbaryum den Uebelstand, dass leicht etwas Chlorbaryum im Salze zurückbleibt. PAGANI empfiehlt deshalb die Zersetzung durch Kochsalz. Er löst 1 Th. neutrales schwefelsaures Chinin in 9 Th. kochenden Alkohols von 0,885 spec. Gew., setzt eine Lösung von 3 Th. Kochsalz in 18 Theilen heissen Wassers dazu und kocht das Ganze. Setzt man dann 20 Theile Wasser zu, so fallen Krystalle von salzsaurem Chinin nieder, und durch Abdampfen der Mutterlauge (wobei man auch den Alkohol wiedergewinnen kann) erhält man noch mehr. Das erhaltene salzsaure Chinin ist rein weiss, nadelförmig krystalisirt, in Alkohol und Wasser leichter löslich als schwefelsaures Chinin und ganz frei von Schwefelsäure. In linsenförmigen Krystallen erhält man das Salz, wenn man mit Umgehung des Alkohols eine Lösung von 1 Th. schwefels. Chinin in 40 Theilen Wasser mit einer Lösung von 3 Theilen Kochsalz in 18 Theilen Wasser mischt und zusammen kocht. (*Th. Lancet* 1842—1843. *Vol. II. p.* 653.)

Malaria. GARDNER hat in einer Abhandlung zu zeigen versucht, dass die mit dem Namen *Malaria* bezeichnete Eigenschaft der Luft in sumpfigen Gegenden und Küstenstrichen, welche gewisse epidemische Fieber hervorbringt, einem Schwefelwasserstoffgehalt der Luft, wie er allerdings im Sumpfwasser, in der Atmosphäre mancher Moorgegenden und Küstenstriche experimentell nachgewiesen ist, zuzuschreiben sei. Dieser Schwefelwasserstoff muss sich überall da entwickeln, wo schwefelsaure Salze in Berührung mit faulenden organischen Substanzen sind; was in der Regel in Moor- und Küstengegenden der Fall sein muss. Er wird aber nur frei, wenn der Boden kein Metallsalz enthält, welches den Schwefelwasserstoff energisch bindet, insbesondere Eisen. Diesem letzten Umstande ist es zuzuschreiben, wenn von zwei scheinbar ganz gleich beschaffenen Gegenden die eine von der *Malaria* zu leiden hat, die andere nicht. (*Americ. Journ. of medical Sciences, by Hays* 1843. *April pag.* 279—297.)

Digitized by Google

Anzeiger.

Die Gebühren für die Zeile oder deren Raum sind 2 Ngr. — Alle angezeigten Bücher sind durch **Leopold Voss** in **Leipzig** zu beziehen.

Verzeichniss

der neuesten chemischen und pharmaceutischen

Geräthschaften

mit Abbildungen,

welche in der Arznei-Waaren-Handlung

von

Wenzel Batka in Prag

zu haben sind.

gr. 8. geh. 6 gGr. (7½ Ngl.)

Es ist der Nummer 32 des pharmaceutischen Centralblattes ein (unvollkommener) Probedruck beigelegt worden, und ergeht an das betreffende Publicum höfliche Einladung, dem Unterzeichneten den Bedarf durch die zunächst gelegene Buchhandlung wissen zu lassen.

Joh. Ambr. Barth in Leipzig.

Bei **C. F. Winter**, akadem. Verlagshandlung in **Heidelberg** ist so eben erschienen:

Neue Verfahrungsweisen

zur Prüfung der

Pottasche und Soda, der Aschen, der Säuren, insbesondere des Essigs,

so wie des

Braunsteins,

auf ihren wahren Gehalt und Handelswerth. Für Chemiker, Pharmaceuten, Techniker und Kaufleute

lediglich nach eignen Versuchen bearbeitet

von

Dr. R. Fresenius und **Dr. H. Will,**

Assis. am chemischen Laboratorium zu Giessen.

8. geh. Preis 1 fl. 30 kr. rhein., 26¼ Sgr. oder 1 fl. 20 kr. C.-M.

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Hirschfeld.**

Digitized by Google

Pharmaceutisches Central Blatt.

1. Novbr. 1843. № 49.

Redaction: Dr. A. Weinlig.

INHALT. Mosander, über Cerium, Lanthanium und Didymium. — Mosander, über Yttrium, Terbium und Erbium. — Untersuchung mehrer nassauischer Mineralquellen, von Jung. — Ueber die Zersetzungsproducte des Glycerins durch trockne Destillation, von Redtenbacher.

KL. MITTH. Formel der Beryllerde. — Corrigens des Leberthrangeschmacks.

Mosander, über Cerium, Lanthanium und Didymium.

Bereits vor sechszehn Jahren kam Mosander bei seinen damaligen Versuchen über Cer auf die Vermuthung, dass Ceroxyd noch ein anderes Oxyd enthalten müsse, dessen Abscheidung ihm aber nicht gelang. Vor einigen Jahren endlich stellte er sich, indem er das bekannte Doppelsalz des schwefelsauren Ceroxyduls mit schwefelsaurem Kali auswusch, bis das Waschwasser durch Aetzammoniak und kohlensaures Natron nicht mehr getrübt wurde und das erhaltene Doppelsalz dann durch kohlensaures Natron zersetzte, ein kohlensaures Ceroxydul in grösserer Menge dar, mit welchem die folgenden Versuche angestellt sind.

Es liess sich erwarten, dass bei Behandlung von frisch abgeschiedenem Ceroxydulhydrat mit Chlorgas Ceroxyd abgeschieden und eine Auflösung des basischern Metalls erhalten werden würde. In der That verändert in Wasser zertheiltes Ceroxydulhydrat beim Einleiten von Chlorgas bald sein Ansehen, vermindert sich und setzt dafür ein schweres, orangegelbes Pulver ab. Filtrirt man nach beendigter Einwirkung des Chlors, so erhält man eine farblose, nach unterchloriger Säure riechende Lösung, welche mit Kalilauge einen weissen, ins Violette spielenden, an der Luft aber bald gelb werdenden Niederschlag giebt. Bei neuer Zertheilung in Wasser und Behandlung mit Chlor wird eine neue Portion gelbes Oxyd abgeschieden, während sich der Rest auflöst. Die Lösung wurde wieder filtrirt, durch Kali gefällt, der Niederschlag mit Chlor behandelt und so noch 5—6mal,

Digitized by Google

bis endlich der durch Kali aus der Lösung erhaltene Niederschlag bei der Chlorbehandlung sich vollständig auflöste und an der Luft nicht mehr gelblich wurde. Dieser Niederschlag war das Lanthanoxyd. Später fand sich, dass man dasselbe seiner sehr basischen Eigenschaften halber aus dem rothbraunen Oxyde, welches durch Erhitzung von salpetersaurem Ceroxydul erhalten wird, leicht durch Behandlung mit einer durch 75—100 Th. Wasser verdünnten Salpetersäure ausziehen kann. Mit dem auf letzte Art dargestellten Oxyde stellte der Verf. seine frühesten Versuche an. Es zeigte sich indessen bald, dass dieses Lanthanoxyd noch keineswegs rein war, es enthielt besonders noch Kalk, Eisenoxyd, Spuren von Kupfer, Zinn, Nickel, Cer, vielleicht auch Uran. Es dauerte lange, ehe der Verf. zu Darstellung eines ziemlich reinen Lanthanoxyds in etwas grösserer Menge gelangte, aber es ist ihm bis heute noch nicht gelungen, eine scharfe Trennungsmethode des Cers und Lanthans aufzufinden.

Das Lanthanoxyd, so rein es bis jetzt erlangt wurde, ist beinahe weiss, ganz blass lachsfarbig, aber durchaus nicht röthlich oder bräunlich. Es verändert sich in Weissglühhitze nicht; in Wasser wird es schneeweiss und voluminös und verwandelt sich in ein lockeres Hydrat, besonders schnell beim Kochen. Sowohl das Hydrat, als das geglühte Oxyd reagiren deutlich alkalisch. Es löst sich selbst in sehr verdünnten Säuren auf und giebt mit farblosen Säuren farblose Salze. Die Salze schmecken süsslich, schwach adstringirend. Das Lanthanoxyd wird durch schwefelsaures Kali vollständig aus seinen Lösungen gefällt, da das Doppelsalz in einer Lösung von schwefelsaurem Kali unlöslich ist. Das Atomgewicht schwankte nach den Versuchen des Verf. um 680.

Schwefelsaures Lanthanoxyd krystallisirt in sechsseitigen, mit sechs Flächen zugespitzten Prismen; es enthält 3 At. Krystallwasser und das wasserfreie Salz löst sich in 42 Th. kalten, aber erst 115 Theilen kochenden Wassers. Die Krystalle lösen sich langsamer auf, als das wasserfreie Salz; mit wenig Wasser giebt letzteres unter Erhitzung erst eine krystallinische Masse, die sich dann auch langsam auflöst. Bringt man gepulvertes schwefelsaures Lanthanoxyd in Wasser von 2—2,5° C, rührt um und kühlt dabei das Gefäss so ab, dass sich die Flüssigkeit nicht über 13° C erhitzen kann, so löst sich das Salz in weniger als sechs Theilen Wasser und die Lösung kann in den angegebenen Temperaturgränzen wochenlang ohne Veränderung stehen. Erwärmt man diese Lösung allmälig, so scheiden sich unzählige kleine Nadeln ab, deren Bildung man nun auch durch Wiederabkühlung nicht mehr verhüten kann. Dasselbe geschieht also auch, wenn man bei der Vermischung des Salzes mit Wasser die Wärme zu hoch steigen liess. Diese Krystallisation geht fort, bis die Mutterlauge nur noch $^2/_{87}$ Salz aufgelöst enthält. Das so krystallisirte Salz enthält dieselbe Menge von Krystallisationswasser, wie das unter andern Umständen erhaltene. Erhitzt man schwefelsaures Lanthanoxyd längere Zeit zum Weissglühen, so verliert es die Hälfte seiner Schwefelsäure und wird zu einem unlöslichen basischen Salze.

Digitized by Google

Salpetersaures Lanthanoxyd ist in Wasser und Alkohol leicht löslich; aus einer zur dünnen Syrupsconsistenz abgedampften Lösung krystallisirt es in grossen Prismen, welche an feuchter Luft schnell zerfliessen. Verdampft man die Lösung in der Wärme, so entsteht eine opake milchweisse Masse. Erhitzt man das Salz sehr vorsichtig, so verliert es erst alles Wasser und schmilzt dann ohne Zersetzung. So wie aber die Hitze zu hoch steigt, geht ein Theil der Salpetersäure weg und man hat nach dem Erstarren ein opakes, schneeweisses Gemenge von neutralem basischem Salze, welches bald von selbst mit einer Art von Detonation zu Pulver zerfällt.

Das Lanthanoxyd bildet sehr gern basische Salze; aus seinen Salzen wird es daher durch Ammoniak, selbst im Ueberschusse, stets als basisches Salz gefällt; einige dieser basischen Salze, wie z. B. das weinsaure, lösen sich im Ammoniaküberschusse auf; andere, wie z. B. bas. salpeters. Lanthan und basisches Chlorlanthan gehen beim Auswaschen mit Wasser milchig durchs Filter. Bleibt der Niederschlag einige Tage feucht auf dem Filter liegen, so verwandelt er sich in neutrales Salz, welches sich im Wasser auflöst und in kohlensaurem Lanthanoxyd, welches auf dem Filter zurückbleibt.

Das rothbraune Pulver, welches nach Ausziehung des Lanthanoxyds mit verdünnter Salpetersäure zurückbleibt, ist ein Gemenge von Ceroxyd, Lanthanoxyd und allen anwesenden fremden Substanzen. Mosander hat kein Mittel finden können, vollkommen reines Ceroxyd darzustellen.

Die Ceroxydulsalze sind völlig farblos; durch schwefelsaures Kali wird das Ceroxydul vollständig als Doppelsalz niedergeschlagen. Ceroxydulhydrat im frisch gefällten Zustande, wird auf dem Filter an der Luft gelb. Die erhaltene gelbe Masse, durch Glühen entwässert, erscheint stets rein gelb, höchstens etwas röthlich, aber nie braun, wenn sie frei von fremden Substanzen ist. Sie ist jedoch nie reines Ceroxyd, sondern enthält stets noch Ceroxydul. — Das durch Behandlung von Ceroxydulhydrat mit Chlor entstandene hellgelbe Oxyd enthält noch Chlor und Ceroxydul. — Auch durch Erhitzung des salpeters. S. wird nie ein oxydulfreies Oxyd erhalten. — Dieses sogenannte Ceroxyd wird im geglühten Zustande von kochender Salzsäure nur wenig angegriffen; als Hydrat löst es sich unter Chlorentwicklung in Salzsäure auf, aber die Lösung bleibt selbst nach langem Kochen noch gelblich. In kohlensauren Alkalien löst sich Ceroxydhydrat mit hellgelber Farbe auf. Durch Oxalsäure wird das Ceroxyd in seinen Lösungen unter Kohlensäureentwicklung zu Oxydul reducirt. In heisser concentrirter Schwefelsäure löst sich das Ceroxyd auf. Das neutrale schwefelsaure Ceroxyd ist schön gelb, wird in der Hitze orangefarbig, selbst zinnoberroth, beim Erkalten wieder gelb. Es löst sich in wenig Wasser, scheidet sich aber beim Kochen grösstentheils als zähe Masse wieder ab. Durch Verdünnung mit Wasser wird die rothgelbe concentrirte Lösung heller, trübt sich aber sogleich und setzt ein schwer lösliches, basisches Salz von schwefelgelber Farbe ab. Das schwe-

Digitized by Google

felsaure Ceroxyd-Kali ist schön gelb, ohne Zersetzung in Wasser, aber gar nicht in einer Auflösung von schwefelsaurem Kali löslich. — Wenn auch das Ceroxyd an sich in verdünnten Säuren wenig löslich ist, so wird es doch in Vermischung mit leichtlöslichen Oxyden ebenfalls löslich. — Schwefelcerium ist dunkelbraunroth.

Das von M. zuerst dargestellte Lanthanoxyd war braun, es wurde aber weiss durch Behandlung mit Wasserstoffgas und durch Erhitzen zum Weissglühen, ohne bemerkbaren Gewichtsverlust. Beim Erhitzen an der Luft kam die braune Farbe wieder. Die Ursache dieser braunen Farbe ist das Oxyd eines neuen Metalls, des Didyms. Dieses Oxyd ertheilt auch den gewöhnlichen Cer- und Lanthansalzen ihre violette Nüance. Es gelang aber nicht, das Didymoxyd bis jetzt vollständig zu isoliren. Man brachte jedoch eine bestimmte Verbindung desselben mit Schwefelsäure hervor, die indessen ein Doppelsalz mit Lanthanoxyd oder einem andern Oxyde ist. Indessen soll dieses Salz im folgenden schwefelsaures Didymoxyd und die daraus abgeschiedene Basis einstweilen Didymoxyd heissen.

Das schwefelsaure Didymoxyd ist in Wasser weit löslicher, als schwefelsaures Lanthanoxyd. Wenn man daher das Letztere auf die oben angegebene Art in der Kälte in 6 Th. Wasser löst und dann durch Erwärmung krystallisiren lässt und diess wiederholt, bis das krystallisirende Lanthansalz vollkommen farblos ist, so erhält man eine amethystfarbige Mutterlauge. Diese wurde zur Trockniss gebracht, der Rückstand wie oben in wenig Wasser gelöst, die Lösung auf 50° C. erhitzt und filtrirt, nachdem sich keine Krystalle mehr abschieden. Die nun roth gefärbte Lösung wurde mit ihrem gleichen Gewichte Wasser verdünnt, mit Schwefelsäure angesäuert und verdampft. Dabei bildeten sich verschiedenartige Krystalle, z. Th. ziemlich gross. Als nur noch $^1/_6$ der gelben Mutterlauge übrig war, goss man ab, schüttelte die Krystalle mit kochendem Wasser und goss dieses ab, wobei eine Menge kleiner Kryställchen mit fortliefen. Die zurückbleibenden grösseren rothen Krystalle wurden wieder in Wasser gelöst, die Lösung mit Schwefelsäure versetzt, abgedampft und aus dem Rückstande die rothen Krystalle ausgelesen. Dieselben waren theils lange und dünne rhomboidale Prismen, theils grosse, vielflächige Krystalle des triklinometrischen Systems. Letztere sind das schwefelsaure Didymoxyd. — Dieses Salz löst sich langsam, aber gut in W. auf; schnell geschieht die Lösung, wenn das Salz wasserfrei ist. Bei gewöhnlicher Temperatur löst sich 1 Th. wasserfreies schwefelsaures Didymoxyd in 5 Theilen wasser, bei Siedhitze in 50,5 Theilen; die Lösungen setzen daher beim Erwärmen Krystalle ab. Bei langer Erhitzung zum Weissglühen giebt das Salz $^2/_3$ seiner Schwefelsäure ab. Schwefelsaures Didymoxyd-Kali ist ein amethystfarbiges, in schwefelsaurem Kali unlösliches Doppelsalz.

Aus der Lösung des schwefels. Salzes wird das Didymoxyd durch Aetzkali als bläulich violettes Hydrat gefällt, welches jedoch beim Auswaschen und Trocknen Kohlensäure anzieht und röthlich wird. Beim Glühen gehen Wasser und Kohlensäure fort. Das so erhaltene

Digitized by Google

Oxyd ist braun, auf dem Bruche von Harzglanz, zuweilen hellbraun, zuweilen fast schwarz. Das Pulver ist hellbraun. In Weissglühhitze wird es schmutzigweiss, aber an der Luft wieder braun. Es reagirt nicht alkalisch und ist nicht hygroskopisch. Es löst sich ziemlich leicht in Säuren und zwar das weisse Oxyd ohne das braune mit Gasentwicklung. In kohlensaurem Ammoniak ist es unlöslich. Die Salze sind amethystroth. Ihre Lösungen werden durch Schwefelwasserstoffammoniak nur in grossem Ueberschusse oder beim Erhitzen röthlich gefällt. Der Niederschlag ist ein basisches Salz. Phosphorsalz giebt vor dem Löthrohr eine amethystfarbige Perle mit einem Stich ins Violette, wie von Titansäure.

Salpetersaures Didymoxyd ist in Wasser leicht löslich und krystallisirt nur schwierig. Die concentrirte Lösung hat eine schön rothe, in gewissen Richtungen gesehen blaue Farbe. In der Hitze schmilzt es unter Verlust von Salpetersäure zu einer rothen Flüssigkeit, welche nach dem Ersteren nicht zu Pulver zerfällt, wie das entsprechende Lanthansalz. (*Lond, Edinb. and Dubl. phil. Magaz.* 1843. *Octbr. p.* 241—251.)

Mosander, über Yttrium, Terbium und Erbium*.

Schon bei einer früheren Gelegenheit hatte M. bemerkt, dass reine Yttererde und deren Salze stets vollkommen farblos seien, und dass sich jede roh dargestellte Yttererde in einen stärker basischen und farblosen und in einen schwächer basischen, in der Hitze gelb werdenden und röthliche Salze gebenden Theil trennen lasse. Nähere Untersuchung zeigte ihm, dass die bisher sogenannte Yttererde ein Gemenge von wenigstens drei sehr ähnlichen Basen sei. Gemeinschaftliche Charaktere derselben sind, dass sie, obgleich sämmtlich stärkere Basen, als die Beryllerde, doch in Wasser und ätzenden Alkalien unlöslich, dagegen, selbst nach längerem Glühen, in kohlensaurem Natron löslich sind, aus welcher Lösung sich bald ein Doppelsalz absetzt; ferner, dass ihre kohlensauren Salze in kohlensaurem Ammoniak sich auflösen und dass eine gesättigte Lösung dieser Art schnell ein Doppelsalz absetzt, so dass sie nach einigen Stunden nur noch Spuren aufgelöst enthält; dass alle Salze dieser Basen süss schmecken, und dass die schwefelsauren Salze sich besser in kaltem, als in warmem Wasser auflösen und mit schwefelsaurem Kali Doppelsalze geben, die in einer Auflösung von schwefelsaurem Kali unlöslich sind. — Nennen wir die stärkste der drei Basen Yttria, die nächstfolgende Terbiumoxyd, und die schwächste Erbiumoxyd, so können wir folgende unterscheidende Charaktere aufstellen:

Salpetersaure Yttererde ist ausserordentlich hygroskopisch und deliquescirend; eine Lösung von salpetersaurem Terbiumoxyd giebt beim Abdampfen eine blassröthliche krystallinisch-strahlige Masse, die

---

* Vergl. hierzu Rose's Bemerkungen über Yttererde in No. 38 dieses Jahrgangs.

Digitized by Google

sich an der Luft gut hält, wenn diese nicht sehr feucht ist. Schwefelsaure Yttererde bildet farblose Krystalle, welche bei Temperatur unter 70° an der Luft ganz hell bleiben, während schwefelsaures Terbiumoxyd schon bei niederer Temperatur zu einem weissen Pulver efflorescirt. Terbiumoxyd im reinen Zustande ist farblos, aber die Salze röthlich. Erbiumoxyd wird beim Erhitzen an der Luft dunkel orangegelb, verliert aber diese Farbe unter einem kleinen Gewichtsverluste wieder, wenn man es in Wasserstoffgas erhitzt; es ist die Ursache der gelben Farbe, welche die Yttererde häufig hat, ja es ist sogar wahrscheinlich, dass alle früher vollkommen farblos dargestellte Yttererde zum grössten Theile Beryllerde war. Schwefelsaures und salpetersaures Erbiumoxyd sind farblos, und ersteres efflorescirt nicht; die Auflösungen der Salze sind zuweilen gelb.

Der Verf. hat in jeder aus Gadolinit, Cerin, Cerit und Orthit dargestellten Yttererde die drei Basen gefunden, doch ist es ihm noch nicht gelungen, eine scharfe Trennungsmethode derselben aufzufinden.

Setzt man zu einer Auflösung von gewöhnlicher Yttererde in Salzsäure Ammoniak in kleinen Mengen, filtrirt den nach jedem Zusatze erscheinenden Niederschlag besonders ab, wäscht ihn aus und trocknet ihn, so erhält man lauter basische Salze, deren letzte völlig farblos sind und nur Yttererde enthalten. Die nächst vorhergehenden sind röthlich und enthalten immer mehr Terbiumoxyd, während die ersten vorzugsweise aus Erbiumoxyd bestehen. — Behandelt man eine salpetersaure Yttererde auf gleiche Weise und erhitzt die Niederschläge für sich, so giebt der erste ein dunkelgelbes Oxyd und die folgenden werden immer blässer, bis der letzte ganz weisse aus fast vollständig reiner Yttererde besteht. Natürlich muss die anzuwendende Yttererde frei von Eisen, Uran u. s. w. sein. Man thut daher am besten, wenn man erst mit verdünntem Schwefelwasserstoffammoniak fällt, bis der Niederschlag nicht mehr bläulichgrün ist und dann erst mit dem Ammoniak beginnt. — Versetzt man eine Yttererdelösung mit freier Säure und setzt doppeltoxalsaures Kali unter stetem Umrühren zu, bis sich der Niederschlag nicht wieder auflöst, lässt dann einige Stunden stehen, filtrirt, behandelt das Filtrat wieder so, u. s. f., bis kein Niederschlag mehr entsteht, so erhält man wieder eine Reihe von Niederschlägen, deren erste röthlich, krystallinisch und schwer, die letzten pulverig und leicht sind. Die ersten enthalten viel Erbiumoxyd, die zweiten mehr Terbiumoxyd und Yttererde, die letzten meist Yttererde; die letzte Lauge giebt mit Aetzkali einen Niederschlag von fast reiner oxals. Yttererde. Wird ein Gemenge der drei Oxalate mit einer sehr verdünnten Säure behandelt, so erhält man erst ein Salz mit mehr Yttererde, dann eins mit vorwaltendem Terbiumoxyd, und zuletzt ein Salz mit viel Erbium. — Es ist dem Verf. sogar gelungen, durch Behandlung einer etwas concentrirten Lösung von Terbium- und Erbiumoxyd in Salpeters. mit schwefels. Kali das schwefelsaure Erbiumoxyd-Kali darzustellen. — Der Verf. wird natürlich seine Versuche über dieses schwierige Thema fortsetzen. (*Lond., Edinb. and Dubl. phil. Magaz.* 1843. *Octbr. p.* 251–254.)

Digitized by Google

Untersuchung mehrer nassauischer Mineralquellen, von W. Jung.

I. Untersuchung der Thermalquellen zu Ems. Die vier analysirten Quellen waren folgende:

1) Badequelle im steinernen Hause; Temperatur + 28—30° R.; spec. Gew. 1,0036.
2) Krähnchen des steinernen Hauses; Temperatur + 22—26° R.; spec. Gew. 1,0028.
3) Kalte Quelle des steinernen Hauses; Temperatur + 18°; spec. Gew. 1,0023.
4) Mineralquelle der vier Thürme; Temperatur + 42—44° R.; spec. Gew. 1,0036.

Feste Bestandtheile in 16 Unzen.

	Warme Quelle	Krähnchen	Kalte Quelle	Quelle der vier Thürme.
Doppelt kohlensaures Natron	13,7700	7,2560	6,1692	16,6015
Schwefelsaures Natron	0,3570	0,2262	0,1245	0,1977
Chlormagnesium	0,0632	0,0898	0,0790	1,1055
Chlorkalium (Digestivsalz)	0,0333	0,0174	0,0239	—
Chlorlithium	Spuren.	Spuren.	Spuren.	0,0224
Chlornatrium (Kochsalz)	7,0130	2,8892	3,2481	5,7816
Brommagnesium	—	—	—	Spuren.
Kieselerde	0,4166	0,3313	0,3000	0,2758
Kohlensaures Eisenoxydul mit Spuren von Mangan	0,0303	0,0260	0,0696	0,0221
Thonerde	0,1250	0,0946	0,0582	0,1543
Kohlensaurer Kalk mit Spuren von Strontian	1,1250	1,6200	1,1708	1,2358
Kohlensaure Magnesia	0,6141	0,3955	0,6548	0,3361
Summa der festen Bestandtheile	23,5475	12,9460	11,8981	25,7328
Summa der löslichen Salze	21,2365	10,4786	9,6447	23,7088
Summa der unlöslichen Bestandtheile	2,3110	2,4674	2,2534	2,0376
Freie Kohlensäure in Gewichtstheilen	7,257	9,574	5,739	4,179

Gasförmige Bestandtheile in 16 Unzen.

a) Durch Fällung bestimmte Kohlensäure.

Namen der Quelle.	Kohlensäure in Gewichtstheilen in Granen Nürnberger Medicin-Gewicht.			Kohlensäure in Kubikzollen bei 0° R. und 28″ Barometerhöhe.		bei d. Temp. der Quellen.	Temperatur der Quelle.
	Im Ganzen	Gebunden	Frei	Gebunden	Frei	Frei	
Die warme Quelle	15,280	8,018	7,257	11,137	13,354	15,265	+30°,5 R.
Das Krähnchen	14,320	4,656	9,574	8,622	17,714	19,793	+25°, R.
Die kalte Quelle	9,758	4,056	5,739	7,511	10,557	11,452	+18°, R.
Die Quelle der vier Thürme . .	13,649	9,470	4,179	17,537	7,739	9,337	+44°, R.

b) Durchs Kochen entbindbare Gasarten in Kubikzollen bei der Temperatur der Quellen.

Namen der Quelle.	Kohlensauergas	Atmosphärische Luft	Stickgas
Warme Quelle	11,613	3,112	0,018
Krähnchen	14,356	5,210	0,068
Kalte Quelle.	9,618	0,316	0,006
Quelle der vier Thürme	6,314	3,215	0,168

Digitized by Google

II. Untersuchung der Oberlahnsteiner, Eckhardts- und Dinkholder Quelle.

1) Die 10 Minuten von Oberlahnstein unweit des Rheins entspringende, bei sehr niedrigem Rheinstande ganz verschwindende Quelle ist kalt, von einem spec. Gew. = 1,00013, völlig klar, von angenehm laugenhaftem Geschmacke, für sich nicht, aber mit Zucker stark moussirend, geruchlos.

2) Der Eckhardtsbrunnen bei Braubach ist ebenfalls kalt, hat ein spec. Gew. = 1,00016, klares, erfrischend schmeckendes, geruchloses, mit Zucker moussirendes Wasser.

3) Die grosse Dinkholder Quelle, die grösste von drei in einer Schlucht entspringenden Quellen, die sich zwischen Braubach und Osterspay ins Rheinthal herabzieht, hat auch ein kaltes, klares, kohlensäuerlich, hintennach dintenhaft schmeckendes, geruchloses, moussirendes, beim Stehen Ocker absetzendes Wasser von 1,00439 spec. Gew.

Die drei Quellen enthalten an Gasarten in 16 Unzen:

Namen der Quelle.	Kohlens. in Gewichtstheilen, in Granen, Nürnberger Med. Gew.			Freie Kohlensäure in Kubikzollen.		Temperatur der Quelle.
	Im Ganzen.	Gebunden.	Frei.	bei 0°R.u.28' Barometerhöhe.	bei d.Temperatur der Quelle.	
Oberlahnstein	13,400	5,817	10,856	19,977	20,915	10° R.
Eckhardtsbrunnen.	17,803	6,800	11,006	20,383	21,148	8° R.
Dinkholder	24,845	5,258	19,704	36,259	37,791	9° R.

Dagegen an festen Bestandtheilen:

Bestandtheile der Quellen.	Oberlahnsteiner Mineralquelle.	Eckhardtsbrunnen.	Grosse Dinkholder Mineralquelle.
Doppelt kohlensaures Natron .	8,8600	9,9095	6,1506
Schwefelsaurer Kalk . .	0,8608	0,2316	—
Schwefelsaure Magnesia .	0,6858	0,4830	0,6600
Schwefelsaures Natron . .	0,8548	0,1995	0,5274
Chlorkalium . . .	0,0064	—	—
Chlornatrium	4,0751	0,4883	1,3188
Extraktivstoff (Humus) .	Unbest. Mg.	—	—
Kieselerde	0,0318	0,0710	0,3921
Kohlensaures Eisenoxydul .	0,0155	0,0562	0,5966

Digitized by Google

Bestandtheile der Quellen.	Oberlahnsteiner Mineralquelle.	Eckhardtsbrunnen.	Grosse Dinkholder Mineralquelle.
Thonerde	0,0049	0,1625	0,0750
Kohlensaurer Kalk . .	2,2311	3,0075	2,4245
Kohlensaure Magnesia . .	0,2743	0,4737	1,5473
	17,9005	15,0828	13,6923
Summe der löslichen Salze .	15,3429	11,3119	8,6668
Summe der unlöslichen Bestandtheile	2,5576	3,7709	5,0255
Freie Kohlens. in Gewichtstheilen.	10,856	11,006	19,704

III. Untersuchung der in der Salzlack unfern der Weilbacher Schwefelquelle entspringenden Quelle.

Das Wasser ist kalt, geruchlos, klar, etwas perlend, von süsslichem, laugenhaftem Geschmacke und 1,00322 spec. Gew. Es enthält in 16 Unzen:

a) An gasförmigen Bestandtheilen.

Freie Kohlensäure in Kubikzollen bei der Temperatur der Quelle 10,517116.

b) An festen Bestandtheilen.

Doppelt kohlensaures Natron	8,361541
Schwefelsaures Kali	0,150874
Schwefelsaures Natron	1,876352
Chlormagnesium	0,198228
Chlornatrium	11,029812
Kieselerde	0,150000
Thonerde mit Spuren von Eisenoxydul	0,012500
Kohlensaure Kalkerde	0,825000
Kohlensaure Magnesia	0,269890
	22,874197

IV. Untersuchung der Asmannshäuser Quellen.

Seit kurzer Zeit hat man die am Rhein bei Asmannshausen entspringenden Quellen, die schon vor langer Zeit bekannt waren, wieder aufgeräumt und gefasst. Es sind vier kalte in einem grösseren Bassin und eine 20—25 Schritt davon befindliche warme. Die kalten Quellen haben ein spec. Gew. = 1,00012—1,00017, eine Temp. von 16—19° R., klares, geruchloses, nach schwach gesalzner Fleischbrühe schmeckendes Wasser. Die warme Quelle hat eine Temperatur von 25—26° R., ein spec. Gew. = 1,00019, sonst dieselben Eigenschaften. Die Analysen der 5 Quellen gaben folgende Resultate:

Digitized by Google

Gasförmige Bestandtheile in 16 Unzen.

Namen der Quelle.	Kohlensäure in Gewichtstheilen in Granen Nürnberger Medicin-Gewicht.			Kohlensäure in Kubikzollen bei 0° R. u. 28″ Barometerhöhe.			bei d. Temp. der Quelle.	Temperatur der Quelle.
	Im Ganzen	Gebunden	Frei.	Im Ganzen.	Gebunden	Frei.	Frei.	
Die Quelle B. . . .	2,3363	1,0076	1,3286	4,3468	1,8659	4,5116	4,9055	+ 18°,6 R.
Die Quelle C. . . .	2,7484	1,0981	1,6503	5,0896	2,0335	3,0560	3,2958	+ 16°,75R.
Die Quelle D. . . .	2,3383	0,9567	1,3816	5,3630	1,7717	2,5585	2,7687	+ 17°,5 R.
Die Quelle F. . . .	2,7041	1,2108	1,4933	5,0742	2,2422	2,7690	3,0015	+ 16°,8 R.
Die warme Quelle . . .	3,2372	1,1758	2,0614	7,8860	2,1774	3,8174	4,2833	+ 26°, R.

Digitized by Google

Feste Bestandtheile in 16 Unzen.

	B.	C.	D.	F.	Die warme Quelle.
Chlornatrium (Kochsalz)	3,48953	4,04434	3,71254	3,77364	4,70497
Doppelt kohlensaures Natron	0,76185	0,27622	0,87350	0,75070	1,12575
Chlormagnesium (salzsaure Bittererde)	0,34098	0,19874	0,17538	0,28440	0,39815
Schwefelsaures Natron (Glaubersalz)	0,11999	0,20819	0,12976	0,21400	0,26737
Kieselsäure (Kieselerde)	0,36000	0,28500	0,21250	0,28750	0,48000
Kohlens. Eisenoxydul mit Spuren von Mangan	—	0,03652	—	0,01882	0,18125
Thonerde	0,08750	0,01250	0,01250	0,02500	0,02500
Kohlensaurer Kalk	1,17500	1,28750	0,9300	1,62500	1,08750
Kohlensaure Magnesia	0,20632	0,25819	0,20639	0,23582	0,23559
	6,54117	6,60720	6,25257	7,20488	8,34258
Summe der löslichen Salze	4,71235	4,72749	4,89118	5,01274	6,49624
Summe der unlöslichen Bestandtheile	1,82882	1,87971	1,36139	2,19214	1,84634
Freie Kohlensäure in Gewichtstheilen	1,3286	1,6503	1,3816	1,4933	4,8190

(*Medic. Jahrb. für das Herzogthum Nassau* 1843 *zweites Heft. S.* 248—384.)

Ueber die Zersetzungsproducte des Glycerins durch trockne Destillation, von Redtenbacher.

Bekanntlich wissen wir, dass jene scharf riechende, von Hess früher für Aldehyd gehaltene, später von Brandes aus dem Cocostalge dargestellte und von Berzelius Acrolein genannte Substanz nur bei der trocknen Destillation glycerinhaltiger Fette entsteht und daher als sicherster Beweis für die Gegenwart des Glycerins gelten kann. Die nähere Untersuchung dieses Acroleins bildet nun den Gegenstand folgender Abhandlung.

Der Verf. destillirte Fett und Oel in Apparaten, denen mehrere Woulf'sche Flaschen mit Wasser angehängt waren. In dem ersten vorgelegten Ballon sammelten sich die fetten Säuren, in den Flaschen schwamm auf dem Wasser acroleinhaltiges Oel und zuletzt entwich ein noch stark nach Acrolein riechendes Gemenge von Kohlensäure und Kohlenwasserstoffgas. Diese Gase wurden durch mit Ammoniakgas gesättigten absoluten Aether geleitet. Es setzte sich reichlich kohlensaures Ammoniak (von Hess für Aldehydammoniak gehalten) ab. — Unterwarf man die Oelschichten in den Flaschen sammt der wässrigen Flüssigkeit der Rectification, so fing das Kochen schon unter 40° C. an, stieg aber allmälig bis 80° und darüber, doch riecht das über 80° destillirte weniger nach Acrolein. Rectificirt man das bei 40—60° erhaltene und über Chlorcalcium getrocknete Oel, so ändert sich der Kochpunkt abermals, bei 52° geht das meiste Oel über; es enthielt:

C	64,96	68,40	65,96	67,70	68,16	67,20
H	8,76	9,44	8,93	9,15	9,00	9,26

Das Oel absorbirt leicht und viel Sauerstoff, ohne Kohlensäure abzugeben. Die Producte einer mit möglichstem Luftausschlusse angestellten fractionirten Destillation enthielten:

					bei 38-42°	bei 47-48°	bei 50-53°	bei 54-62°	bei 63-75°	
C	68,97	68,21	67,04	77,76	87,04	77,88	78,26	77,06	76,82	
H	9,39	9,46	9,01	10,61	11,06	11,03	10,88	10,69	10,58	

Auf diesem Wege war also zu keinem Resultate zu gelangen; da bei der Destillation von Fetten sich die Zersetzungsproducte der Fettsäuren mit denen des Glycerins mengen. — Auch aus reinem Glycerin kann man nicht gut Acrolein darstellen. Das meiste Glycerin geht unverändert mit über und dann steigt die Masse sehr; Gase, welche das Acrolein mit fortführen könnten, entwickeln sich nicht. — Destillirt man saures schwefels. Glycerin, so erhält man schweflige Säure, Acrolein und eine der Essigsäure ähnliche neue Säure (Acrylsäure). — Erhitzt man Glycerin mit Kalihydrat oder Natronkalk in einer Silberschale, bis die Masse weiss geworden ist und destillirt dann mit Wasser und Schwefelsäure, so erhält man Ameisensäure, Essigsäure, Acrylsäure und etwas Acrolein. — Am besten kann man noch das Acrolein durch Destillation von Glycerin mit wasserfreier Phosphorsäure oder mit saurem schwefelsaurem Kali im Ueberschusse erhalten, in beiden Fällen mit Acrylsäure und ihren Zersetzungspro-

Digitized by Google

ducten, im letztern auch mit schwefliger Säure gemengt. Bei der Destillation muss man, um die Augen zu schonen, den Liebig'schen Kühlapparat anwenden und aus der Vorlage noch ein Rohr in den Schornstein oder ins Freie führen. Das Destillat theilt sich in eine wässrige saure Flüssigkeit und ein oben schwimmendes Oel, meist Acrolein mit Acrylharz, einem Zersetzungsproducte des Acroleins. Man mischt das ganze Destillat mit Bleioxyd, digerirt es damit bis zum Verschwinden der sauren Reaction und rectificirt im Wasserbade, wobei das Acrolein nebst etwas Wasser unter 100° übergeht. Man trocknet es über völlig neutralem Chlorcalcium. Alle Operationen sind mit möglichstem Luftausschlusse in zusammenhängenden luftdicht schliessenden Apparaten vorzunehmen, aus denen man die Luft durch Kohlensäure verdrängt hat; sonst verändert sich einestheils das Acrolein und man hat anderntheils viel von den scharfen Dämpfen zu leiden. — Die Ausbeute an Acrolein ist verhältnissmässig gering und schwankend, da die Producte sehr von der Temperatur abhängen und man wegen des Steigens der Masse in der Retorte nicht bei gehörig hoher Temperatur arbeiten kann. Zuweilen erhält man gar kein Acrolein, sondern nur Acrylsäure u. s. w.

Reines Acrolein ist wasserhell, farblos, stark lichtbrechend und von einem Nase und Augen fürchterlich reizenden Geruche, die Reizung kann bis zur Ohnmacht sich steigern, ohne dass jedoch üble Folgen zurückbleiben. Der Geschmack ist beissend und brennend. Es ist leichter als Wasser, kocht bei + 52° C, löst sich in 40 Theilen kalten Wassers und theilt diesem Geruch und Geschmack mit. In Aether löst es sich am besten. Die ursprünglich neutrale wässrige Lösung wird an der Luft bald sauer. Ein Tropfen reines, wasserfreies Acrolein röthet Lakmuspapier nicht, bald aber erstarrt es weiss und krystallin. (oder verdampft ohne diese Erscheinung) und lässt dann einen rothen Fleck zurück. Das Acrolein ist mit heller weisser Flamme brennbar. Es zieht rasch Sauerstoff an, besonders in seiner wässrigen Auflösung und verwandelt sich in weisses Disacryl u. Acrylsäure. Selbst in trocknen Glaskugeln luftdicht eingeschlossen erleidet das Acrolein diese Veränderung allmälig. Dasselbe geschieht natürlich beim Rectificiren u. s. w, Chlor und Brom bilden mit Acrolein ölige Körper unter Entwickelung von Wasserstoffsäuren. Von concentrirter Schwefelsäure wird es verkohlt unter Entwicklung schwefliger Säure, mit Salpeters. entwickelt es unter leichter Verpuffung Stickstoffoxyd und oxydirt sich höher. — Giesst man in ätherische Acroleinlösung Ammoniak, so verschwindet der Geruch und es scheidet sich ein weisses krystallinisches Salz ab, welches nur kohlensaures Ammoniak ist. Mit Kali reagirt das Acrolein sehr heftig, der Geruch verschwindet, es entwickelt sich ein Zimmtgeruch und harzartige Producte entstehen. Bleihyperoxyd wirkt nicht auf Acrolein, aber Silberoxyd erhitzt sich sehr stark damit und es entsteht acrylsaures Silberoxyd. Acroleinwasser wird von salpetersaurem Silber weiss und käsig gefällt; beim Stehen reducirt sich der Niederschlag schnell und die Flüssigkeit riecht nach Acryls. und Essigsäure. Ein metallischer Spiegel entsteht jedoch auch bei

Digitized by Google

Zusatz von etwas Ammoniak nicht — durch glühende Röhren geleitet zerfällt der Acroleindampf in Wasser, Kohlenwasserstoff und Kohle.

Die Analyse ist wegen der Flüchtigkeit und hygroskopischen Eigenschaft der Substanz ziemlich schwierig, man thut am besten, zwei Glaskügelchen hintereinander zu blasen, das vordere mit Acrolein, das hintere mit chlorsaurem Kali zu füllen und so in den Verbrennungsapparat zu bringen:

C	61,93	62,87	62,75	63,57	64,58	66,55	6 =	445,12	64,55
H	7,59	7,32	7,37	7,39	7,38	7,27	8 =	49,92	7,08
O							2 =	200,00	28,37
								695,04	100,00

Das nach der Methode von Gay Lussac bestimmte spec. Gew. des Dampfes fand sich = 1,897; 6 Vol. C = 5,0182 + 8 Vol. H = 0,5504 + 2 Vol. O = 2,2052 ist aber = 7,7738 = 4 . 1,9434. — Ist das Glycerin = $C_6 H_{16} O_6$, so ist also das Acrolein = Glycerin minus $H_8 O_4$ und es entsteht einfach, indem aus dem Glycerin die Elemente von 4 At. Wasser austreten. Aus den Analysen der folgenden Säure scheint sich sicher zu ergeben, dass man das Acrolein als Acryloxydhydrat = $C_6 H_6 O + H_2 O$ und darin ein neues Radical Acryl = $C_6 H_6$ annehmen muss. Nun ist aber bekannt, dass Stenhouse in dem Palmitin einen Körper = $C_6 H_8 O_2$ an die Palmitinsäure gebunden fand, ein Gleiches findet nach Playfair im Myristin und nach einer Analyse von Pelouze im Stearin Statt. Die besten analytischen Resultate über Stearin (76,71 C, 12,35 H, 10,94 O) führen in der That auch zu der Formel $C_{74} H_{142} O_8$ (oder $C_{68} H_{136} O_7 + C_6 H_6 O$ d. h. Acryloxyd + Stearinsäurehydrat), welche 76,9 C, 12,14 H und 10,96 O fordert. Es wird hiernach sehr zweifelhaft, ob nicht die Talgarten eigentlich fertiges Acryloxyd oder dessen Hydrat und gar nicht das aus den Analysen der glycerinschwefelsauren Salze von Pelouze abgeleitete Glycerin $C_6 H_{14} O_5$ enthalten. Diess fordert zu einer analytischen Revision der Talgarten auf.

(Schluss folgt.)

Kleinere Mittheilungen.

Formel der Beryllerde. Nach Damours Analyse des Cymophans von Haddam enthält dieses Mineral 75,26 Thonerde, 18,46 Beryllerde und 4,03 Eisenoxyd (oder Oxydul?); es stehen also, wenn die Beryllerde = $G_2 O_3$ ist, die Sauerstoffgehalte im Verhältnisse 6 : 1, wenn dagegen die Beryllerde = GO ist, im Verhältnisse 3 : 1; im letztern Falle gehörte der Cymophan in die Gruppe des Spinells, Magneteisensteins, Franklinits u. s. w.; aber alle Fossilien dieser Gruppe krystallisiren in Octaëdern, einer Form, die sich mit der Krystallform des Cymophans nicht verträgt. Im erstern Falle würde die Krystallform mit der Analyse stimmen. Ist also die Beryllerde wirklich GO, so haben wir einen Dimorphismus. (*Ann. de Ch. et de Phys.* 1843. *Fevr. p.* 173.)

Digitized by Google

Corrigens des Leberthrangeschmacks. Nach DUNCAN u. MACFARLANE wird der Geschmack des Leberthrans am besten durch einen geringen Zusatz von *Ol. aether. Limon.*, *Menth. pip.*, *Cinnam.* oder *Anisi* neutralisirt. (*Bennet on cod liver oil. London* 1841.)

Anzeiger.

Die Gebühren für die Zeile oder deren Raum sind 2 Ngr. — Alle angezeigten Bücher sind durch ***Leopold Voss*** in ***Leipzig*** zu beziehen.

Bei **Ferd. Enke**, Buchhändler in **Erlangen**, ist erschienen und in allen Buchhandlungen zu haben:

Bischoff, G. W. Medicinisch-pharmaceutische Botanik. Ein Handbuch für Deutschlands Aerzte und Pharmaceuten. gr. 8. 1e u. 2e Lieferung à 12 Bogen 1 fl. 36 kr. oder 1 Rthl.

Correspondenzblatt, pharmaceutisches für Süddeutschland. Herausgegeben von einem Vereine süddeutscher Apotheker. gr. 8. III. u. IV. Bd. à 25 Bogen 2 fl. 42 kr. od. 1 Rthl. 20 Ngl.

Fehr, J. G. Alphabetisches Verzeichniss aller in BOISDUVAL's System der europäischen Schmetterlinge vorkommenden Gattungsnamen mit ihren Synonymen. 10 Ngl. oder 36 kr.

Göbel, C. Ch. T. Fr., die Grundlehren der Pharmacie. Ein Handbuch zur Selbstbelehrung angehender Apotheker und Droguisten, so wie zur Repetition der über die verschiedenen Zweige der Pharmacie gehörten akademischen Vorlesungen. I. pharmaceutische Waarenkunde. gr. 8. 22 Bog. mit Holzschnitten. 3 fl. 48 kr. oder 2 Rthl. 15 Ngl.

(Ist in Art und Weise wie das früher so beliebte HAGEN'sche Handbuch bearbeitet. Der 2te und 3te Band, womit das Werk geschlossen ist, folgen bis nächste Ostern nach.)

Derselbe, über den Einfluss der Chemie auf die Ermittelung der Völker der Vorzeit. 8. 4 Bogen. 36 kr. oder 10 Ngl.

Jahresbericht über die Fortschritte der gesammten Pharmacie und Pharmacologie im In- und Auslande, von DIERBACH und MARTIUS. 1r. Jahrg. Lex. Form. 2 fl. 42 kr. oder 1 Rthl. 20 Ngl.

Jahresbericht über die Fortschritte der gesammten Pharmacie, Pharmacologie, Pharmacognosie, Toxikologie und medicin. Chemie, von DIERBACH, MARTIUS und SIMON. IIr. Jahrg. Lex. Form. 4 fl. oder 2 Rthl. 10 Ngl.

Knobloch, M., der Galvanismus in seiner technischen Anwendung seit dem Jahre 1840. 8. mit Holzschnitten. 8 Bogen. 1 fl. oder 20 Ngl.

Martius, Th. W. Ch., Entwurf einer Arzneitaxe. 2e Aufl. gr. 8. 8 Bogen. 48 kr. oder 15 Ngl.

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Hirschfeld.**

Digitized by Google

Pharmaceutisches Central Blatt.

8. Novbr. 1843. № 50.

Redaction: Dr. A. Weinlig.

INHALT. Ueber die Zersetzungsproducte des Glycerins durch trockne Destillation, von Redtenbacher. (Schluss.) — Ueber das antimonsaure Kali und sein Verhalten zu den Auflösungen der Alkalien und Erden, von Wackenroder. — Dulk, über Unterscheidung des Arsens vom Antimon bei der Marsh'schen Methode. — Meurer, über Auflöslichkeit des Wismuths, Schwefelantimons und Schwefelarsens in Wasserstoffgas.

KL. MITTH. Citronensaures Eisenoxyd-Ammoniak. — Terpentinöl-Latwerge.

Ueber die Zersetzungsproducte des Glycerins durch trockne Destillation, von Redtenbacher. (Schluss.)

Acrylsäure nennt der Verf. das schon öfter erwähnte Oxydationsproduct des Acroleins. Man erhält sie am besten durch Einwirkung von Acrolein — wozu nur die bei einer Rectification des öligen Fettdestillats zwischen 40 — 60° übergehenden und über Chlorcalcium rectificirten öligen Theile angewendet zu werden brauchen — auf Silberoxyd. Man bringt das Silberoxyd in einen Kolben oder eine tubulirte Retorte mit nach aufwärts gerichtetem Liebig'schen Kühlapparate und giesst das Acrolein durch einen Welter'schen Trichter hinzu Die Masse erhitzt sich ausserordentlich, doch fliessen die Dämpfe aus dem Kühlapparate immer wieder zurück. Das Silberoxyd wird schwarz und die Wände überziehen sich mit einem schwarzen Metallspiegel. Man lässt stehen, bis aller Acroleingeruch verschwunden ist, giesst dann etwas Wasser auf die Masse und destillirt das beigemengte helle nach Eupion riechende Oel im Wasserbade ab, wiederholt das Wasseraufgiessen und Destilliren, bis nichts Oeliges mehr übergeht, setzt dann mehr Wasser zu und erhitzt zum Kochen. Das acrylsaure Silberoxyd löst sich auf; man filtrirt kochend heiss (und wiederholt mit dem Rückstande dieses Ausziehen durch kochendes Wasser noch einigemal) und stellt das Filtrat im Dunkeln hin. Das acryls. Silberoxyd schiesst in blumenkohlartig angehäuften vierseitigen Prismen an, die häufig mit staubförmig reducirtem Silber, welches man leicht abspü-

Digitized by Google

len kann, bedeckt sind. Die Mutterlauge verwendet man zum Auskochen des Kolbeninhalts. Die letzte kann nicht ohne Zersetzung durch Abdampfen concentrirt werden, beim Gefriren giebt sie aber perlmutterglänzende Schuppen. — Das erhaltene acrylsaure Silberoxyd ist von den Oelen des Fettdestillats noch nicht ganz frei, man kann es aber nicht ohne Zersetzung umkrystallisiren. Man muss daher das unreine Salz durch Schwefelwasserstoff zersetzen, die Säure an Natron binden, das Natronsalz mit Schwefelsäure destilliren und die so erhaltene wässrige Acrylsäure endlich kochend heiss mit Silberoxyd sättigen. Aus der Lösung krystallisirt das reine Salz beim Erkalten.

Das acrylsaure Silberoxyd bildet weisse, seidenglänzende, biegsame Nadeln, seltner ein feines krystallinisches Pulver; durch salpetersaures Silber aus acrylsaurem Ammoniak gefällt ist es ein käsig-krystallinischer, schwer von Ammoniaksalz zu befreiender Niederschlag. Es ist wasserfrei, von scharfem Metallgeschmack, in kaltem Wasser schwer löslich; am Lichte wird es langsam schwarz, schneller unter Mitwirkung feuchter Wärme. Ueber 100° verpufft es schwach, entwickelt gelbe saure Dämpfe und hinterlässt grosses Geflecht von zahnförmigem Kohlensilber, welches erst nach langem Glühen alle Kohle verliert. Der Silbergehalt wird am besten durch Verbrennung bestimmt, da das Salz durch Salzsäure und Chlormetalle nicht vollständig zersetzt wird. Die Analysen gaben folgende Resultate:

	Blumenkohlartige Krystalle.			Schuppige Kryst.	Krystallin. Pulver.	Seidengl. Nadeln.			
C	20,35	20,71	21,06	20,49	20,59	20,31	20,32	6 = 455,1	20,28
H	1,95	1,98	1,94	2,12	1,85	2,00	1,86	6 = 37,4	1,67
O	15,59	14,20	13,34	13,94	14,34	13,54	13,19	3 = 300,0	13,37
AgO	62,11	63,11	63,22	63,45	63,22	64,15	64,63	1 = 1451,6	64,68
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	2244,1	100,00
	Atomgewicht der Säure.								
	885	848	840	836	844	794		793	

Acrylsaures Natron, direct dargestellt, bildet kleine, durchsichtige, an der Luft verwitternde, salzig bitter schmeckende, beim Erwärmen sich aufblähende, leichtlösliche Prismen, welche bei 100° getrocknet 32,96 p. c. Natron und lufttrocken 32,5 p. c. W. enthalten; die Formel $C_6 H_6 O_3$, NaO + 3 aq stimmt damit gut überein.

Acrylsaurer Baryt giebt nur eine gummiartige, spröde, in Wasser leicht, in Alkohol schwer lösliche Masse, welche 54,3—54,4 p. c. Baryt enthält. Die Formel $C_6 H_6 O_3$, BaO fordert 54,72.

Acrylsaures Aethyloxyd: Als man concentrirte Acrylsäure mit Schwefelsäure und Alkohol destillirte, das Destillat durch Wasser und kohlensaures Natron reinigte, über Chlorcalcium trocknete und nochmals rectificirte, erhielt man eine dem Ameisenäther ähnlich riechende Substanz mit 49,3—49,7 p. c. C und wechselnde Menge von H. Ameisensenäther enthält 49 p. c. C. — Als man reines acrylsaures Natron oder acrylsaures Baryt mit Schwefelsäure und Alkohol wie vorhin destillirte, war das rectificirte Product wasserhell, von ange-

Digitized by Google

nehm aromatischem Geruche, nicht sehr dickflüssig. Es kochte bei 62° C. Ueber Chlorcalcium entwässert wurde es nach 12 St. merklich verändert und dünnflüssiger, das Anfangs krystallinisch gewordene Chlorcalcium wurde wieder weiss, trübe und pulvrig. Die jetzt rectificirte Flüssigkeit enthielt 55,34 C und 9,38 H; acrylsaurer Aether würde 60,28 C und 7,93 H fordern, essigsaurer Aether dagegen enthält 54,83 C und 9,02 H. Jedenfalls ist also das ursprünglich gebildete acrylsaure Aethyloxyd unter dem Einflusse eines etwas alkalischen Chlorcalciums in essigsauren Aether übergegangen.

Acrylsäurehydrat. Behandelt man acryls. Silber in einer Glaskugel mit Schwefelwasserstoffgas, so muss man die Kugel erkälten, um die heftige Reaction zu mässigen. Zuletzt destillirt man das Acrylsäurehydrat über und rectificirt es nochmals; aber selbst die zuletzt übergehenden Portionen enthalten immer noch überschüssiges Wasser. Sie enthielten 47,57 C, 6,04 H und die Formel $C_6 H_6 O_3$, H_2O fordert doch 50,29 C und 5,51 H. — Das Acrylsäurehydrat ist eine wasserklare, der Essigsäure ähnlich, aber nebenbei nicht unangenehm brenzlich riechende, bei 0° noch nicht erstarrende, rein sauer schmeckende, mit Wasser in allen Verhältnissen mischbare, über 100° kochende und unverändert destillirbare Flüssigkeit. Verdünnte Schwefelsäure und Salzsäure wirken nicht darauf ein; mit Salpetersäure giebt sie Essigsäure, Ameisensäure u. s. w.; gegen Basen verhält sie sich wie Essigsäure und Ameisensäure und geht bei langer Behandlung mit Alkalien in Essigsäure über. Ihre Salze sind meist leichtlöslich, das Silbersalz am wenigsten. Ausser Geschmack und Geruch liegt der einzige charakteristische Unterschied der Acrylsäure von der Essigs. und Ameisensäure im Silbersalze. Dieses wird bei 100° geschwärzt, durch kochendes Wasser reducirt und bläht sich beim Erhitzen unter Verpuffung dentritenförmig auf; während ameisensaures Silberoxyd schon bei gewöhnlicher Temperatur sich von selbst reducirt, essigs. Silberoxyd dagegen Siedehitze unverändert aushält und im Porcellantiegel ruhig unter Hinterlassung von Silbernadeln verbrennt.

Acrylige Säure. So wie zwischen dem Aldehyd und der Essigsäure die acetylige Säure liegt, so scheint zwischen dem Acrolein und der Acrylsäure eine acrylige Säure zu stehen; dieselbe ist wahrscheinlich in dem käsigen Niederschlage enthalten, welcher entsteht, wenn Acrolein mit salpeters. Silberlösung vermischt wird und der sich schnell bei gewöhnlicher Temperatur reducirt. Sie würde $= C_6 H_6 O_2 + aq$ sein.

Ameisensäure und Essigsäure. Schon Dumas fand, dass beim Schmelzen von Glycerin mit Kalihydrat Ameisensäure und Essigsäure entstehen, diess ist vollkommen richtig, aber Dumas' Erklärungsweise kann natürlich nicht mehr stehen bleiben. — Erhitzt man Glycerin mit Kalihydrat, so wird die Masse dünnflüssig; erhitzt man vorsichtig weiter, bis man eine trockne weisse Salzmasse hat und destillirt diese dann mit verdünnter Schwefelsäure, so erhält man Ameisensäure, Essigsäure und etwas Acrolein. Es entsteht also wahrscheinlich zuerst Acrolein, dann Acrylsäure und aus dieser Ameisen-

Digitized by Google

säure und Essigsäure. 1 At. Acrylsäure + H_2O + O_2 ist = 1 At. Essigsäure + 1 At. Ameisensäure, und 2 At. Acrylsäure + 3 H_2O giebt 3 Atome Essigsäure. — Hierdurch erklärt sich nun auch die Gegenwart von Essigsäure im Destillate glycerinhaltiger Fette. — Die nach Doebereiner durch Oxydation des Glycerins mittels Platinschwarz entstehende neue Säure wird wohl Acrylsäure, Essigsäure oder Ameisensäure sein.

Indifferente Zersetzungsproducte des Acroleins. Disacryl nennt der Verf. den weissen Körper, welcher sich stets bildet, wenn Acrolein längere Zeit mit Wasser in Berührung bleibt; die wässrige Flüssigkeit nimmt dabei saure Reaction an. Das aus reinem Acrolein bereitete Disacryl ist ein weisses, nicht krystallinisches, geschmack- und geruchloses, in allen indifferenten Lösungsmitteln, Säuren und Alkalien völlig unlösliches Pulver. Von schmelzendem Kalihydrate wird es langsam gelöst, aus der wässrigen Lösung der geschmolzenen Masse fällen Säuren weisse Flocken. Das Disacryl, bei 100° getrocknet, besteht aus:

C	61,15	61,17	10 =	758,5	60,87
H	7,46	740	14 =	87,4	7,01
O	31,39	31,43	4 =	400,0	32,12
	100,00	100,00		1245,9	100,00

Es kann also aus Acrolein entstehen, indem sich CH abscheidet. Der Kohlenwasserstoff CH kann aber leicht in Acrylsäure, Essigsäure und Ameisensäure übergehen. Sättigt man das vom Disacryl getrennte saure Wasser, so erhält man in der That dreierlei Natronsalze, die sich aber nicht völlig von einander trennen lassen. Sucht man die verschiedenartigen Krystalle mechanisch aus, so findet man bei näherer Untersuchung leicht, dass sie ameisensaures, essigsaures und acrylsaures Natron sind. Von der hier besprochenen Reaction rührt es auch her, dass sich ein Tropfen Acrolein auf Lakmuspapier gebracht in eine weisse Substanz verändert und dabei einen rothen Fleck hinterlässt. — Wird reines und ganz trocknes Acrolein in eine Glaskugel luftdicht verschlossen, so verwandelt es sich ebenfalls in Disacryl. Die entstandene Masse reagirt nicht sauer (wegen mangelnden Luftzutritts) wird es aber alsbald beim Zutritte von Luft und Feuchtigkeit.

Disacrylharz ist ein Körper, der sich zuweilen unter ganz denselben Umständen bildet, wie das Disacryl. Es ist weiss, pulvrig, bei 100° schmelzbar, in Wasser nicht, aber leicht in Alkohol, Aether und Alkalien löslich. Aus der geistigen Lösung scheidet es beim Verdunsten in spröden, glänzenden Schuppen ab; die alkoholische Lösung wird durch Wasserzusatz milchig, sie reagirt deutlich sauer und giebt mit Metallsalzen Niederschläge. Das Disacrylharz, dessen vollständige Austrocknung sehr schwer ist, enthält 1 At. W. und 1 At. Sauerstoff weniger, als Disacryl:

Digitized by Google

C	66,58	20 =	1517,1	66,56
H	7,39	26 =	162,2	7,12
O	26,03	6 =	600,0	26,32
	100,00		2279,3	100,00

Acrylharze. Bei Behandlung von Acrolein mit Alkalien in Auflösung bildet sich unter Entwicklung eines zimmtähnlichen Geruchs ein harziges Product. In grösserem Maassstabe konnte der Verf. die Reaction nur mit unreinem Acrolein näher prüfen, welches er auf Kalkhydrat goss. Es wurde sogleich braun und um den Kalk bildete sich eine braune Harzmasse. Man goss die Flüssigkeit ab und behandelte das Harz mit ätherhaltigem Alkohol. Von der Lösung wurde der Alkohol und Aether abdestillirt und der Rückstand durch verdünnte Salzsäure zersetzt, man erhielt einen lichtgelben, nach Zimmt riechenden Niederschlag A, den man abfiltrirte, mit Wasser wusch und trocknete. Der in Aether und Alkohol unlösliche Rückstand, sammt dem Kalke mit Wasser ausgekocht, gab eine Lösung B; ein Theil davon, Ba, wurde durch Salzsäure zersetzt und der gelbe Niederschlag nochmals an Kalk gebunden und durch Salzsäure abgeschieden; ein anderer Theil, Bb, wurde nur durch Salzsäure zersetzt und die gelben Flocken ausgewaschen. Der auch in Wasser unlösliche Theil C wurde mit Salzsäure und Wasser ausgewaschen. Alle diese Körper trocknen sehr schwer aus und werden beim Reiben stark negativ elektrisch. Ihre Zusammensetzung nähert sich der des Disacryls:

	A	Ba	Bb	B	C
C	59,03	58,94	58,88	59,41	60,04
H	6,69	6,74	7,03	6,98	7,47
O	34,28	34,26	34,09	33,61	32,44
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Schliesslich bemerkt der Verf., dass die Schwierigkeit, sich bedeutende Mengen reinen Acroleins zu verschaffen, und die nachtheilige Einwirkung auf die Augen, Ursachen sind, warum die Untersuchung nicht in allen Punkten abgeschlossen werden konnte. Vielleicht gelingt es später, aus andern Substanzen grössere Mengen reinen Acroleins darzustellen. Der dem Glycerin so nahe stehende Mannit giebt ein nach Acrolein riechendes Destillat. Auch wenn grössere Zuckermassen brennen, entwickelt sich ein die Augen sehr ergreifender Geruch. (*Ann. der Chem. u. Pharm. XLVII. pag.* 113—148.)

Ueber das antimonsaure Kali und sein Verhalten zu den Auflösungen der Alkalien und Erden, von Wackenroder.

Die folgenden Versuche wurden zum Theil vom Verf. schon früher gemacht. Ihre Vervollständigung wurde hervorgerufen durch Frémy's

Digitized by Google

bekannte Angabe, dass das durch Schmelzen von Antimonsäure mit Kaliüberschuss dargestellte Salz ein sehr empfindliches Reagens auf Natron sei, sobald die Auflösung nicht viel kohlensaures Natron enthält, da nach seiner Angabe das antimonsaure Natron in einem grossen Ueberschusse dieses letztern löslich ist.

Um ein möglichst neutrales antimonsaures Kali zu erhalten, wurden 50 Grm. *Antimon. diaphoret. ablutum*, nach Vorschrift der Preussischen Pharmakopöe bereitet, mit 20,4 Grm. reinem kohlensaurem Kali, welches Verhältniss gleichen Atomen Säure und Basis ziemlich genau entspricht, gemengt und in einem hessischen Tiegel einer starken Rothglühhitze ½ Stunde lang ausgesetzt. Als die Masse eine bröckliche Beschaffenheit angenommen hatte, wurde das Glühen unterbrochen, das Salz noch vor gänzlichem Erkalten aus dem Tiegel genommen und als grobkörniges Pulver gegen Luft geschützt, aufbewahrt. Dieses antimonsaure Kali hat eine weisse ins Bläuliche geneigte Farbe, da hier eine geringe Beimengung von Mangan nicht vermieden, aber für unschädlich gehalten werden konnte. An der Luft wird es bald feucht und breiig, später aber wieder trocken. Mit verdünnter Salzsäure übergossen, braust es nicht auf. Beim digeriren mit 50 oder 100 Theilen warmen Wassers löst es sich mit Ausscheidung von etwas Antimonsäure auf; ohne alle Anwendung von Wärme erfolgt die Auflösung nur unvollständig in der Art, dass die filtrirende Flüssigkeit trübe und der weisse Rückstand voluminös bleibt. Erst nach gänzlichem Erkalten muss die Flüssigkeit filtrirt werden, wenn man eine wiederholte Filtration vermeiden will. Auch bei längerem Stehen setzt sich zuweilen aus der Flüssigkeit ein wenig Antimonsäure ab. Der Grund davon scheint der zu sein, dass sich anfangs etwas mehr Antimonsäure auflöst, als das Kali in der Kälte aufzulösen vermag. Die klar bleibende Lösung reagirt stark alkalisch. Bei mehrtägigem Stehen an der Luft bleibt sie ungetrübt. Auch wenn 5 Minuten lang Luft hindurch geblasen wird, trübt sie sich nicht, sondern erst nach 42 Stunden setzen sich wenige schleimige Flocken, wahrscheinlich von saurem antimonsaurem Kali, ab. Selbst nach mehrwöchentlichem Stehen der Lösung an der Luft zeigte sich das aufgelöste Salz grösstentheils noch unzersetzt. Offenbar kann die Antimonsäure durch freie Kohlensäure nur wenig und sehr langsam gefällt werden. Die Flüssigkeit bleibt auch klar, wenn man sie mit einem gleichen Volumen der gewöhnlichen Lösung von kohlensaurem Ammoniak versetzt. Nur bei langem Kochen damit entsteht eine unbedeutende Fällung weisser Flocken. Die hundertfach verdünnte Lösung des antimonsauren Kalis giebt dagegen mit Salmiaklösung allmälig einen starken flockigen Niederschlag, welcher wahrscheinlich saures antimonsaures Ammoniak ist. Ueberschüssige Säure, besonders Salzsäure und Essigsäure, geben sogleich voluminöse Niederschläge, die weder von Wasser, noch von Salmiak aufgelöst werden, und wohl nur Antimonsäurehydrat ohne bedeutenden Gehalt von Alkali sind. Hingegen wird, was sehr beachtenswerth ist, durch diese Säuren entweder nur allmälig nach einigen Tagen ein geringer oder gar kein Nieder-

Digitized by Google

schlag von Antimonsäure hervorgebracht, wenn man die Lösung des antimonsauren Kalis zuvor bis zu 200- bis 300facher Verdünnung mit Wasser oder mit einer Lösung des kohlensauren Ammoniaks vermischt hat. Gerade in dieser verschiedenen Verdünnung der Lösung scheinen die abweichenden Angaben über die Zersetzbarkeit des antimonsauren Kalis durch Säuren ihren Grund zu haben.

Die nachstehenden Versuche sind mit der Lösung des antimonsauren Kalis in 100 Theilen Wassers angestellt worden.

1) Kalisalze. — Die mässig verdünnten wässerigen Lösungen des Chlorkalium, des salpetersauren, schwefelsauren und essigsauren Kalis werden durch antimonsaures Kali nicht getrübt, wenn sie vollkommen rein sind von Kalk und Talkerde. Bei geringem Gehalte an diesen erdigen Basen entsteht aber schon ein Opalisiren, und später scheiden sich geringe Flocken ab. Concentrirte und verdünnte Lösungen des kohlensauren Kalis werden durch antimonsaures Kali nicht getrübt; enthalten sie aber nur so wenig Kalk, wie gewöhnlich das *Sal tartari*, so opalisiren die Flüssigkeiten ein wenig, und es scheiden sich beim Stehen schwache Flocken ab. Man kann eine Lösung des kohlensauren Kalis in 100 Theilen Wasser mit einer eben so verdünnten Lösung des antimonsauren Kalis vermischen in dem Verhältnisse von 1 : 1 bis 6, ohne dass eine Trübung auch beim Stehen erfolgt.

2) Natronsalze. — Die Natronsalze geben mit antimonsaurem Kali sehr leicht einen charakteristischen Niederschlag, welcher antimonsaures Natron ist. Dieser stellt sich stets krystallinisch und unter dem Mikroskop vollkommen krystallisirt dar in einfachen Krystallen oder Zwillingen. Die Krystalle haben ein quadratisches Prisma zur Grundform. Die einfachen Krystalle sind quadratische Prismen mit regelmässig abgestumpften Ecken, sind also eine Uebergangsform zum Quadratoctaëder; auch zeigen sie schwach abgestumpfte Seitenkanten, wenn sie nicht allzu klein sind. Bei einem guten Ueberschusse von antimonsaurem Kali und einer angemessenen Verdünnung entsteht das antimonsaure Natron auch in ½ bis 1 Linie langen, vierseitigen Tafeln mit abgestumpften Ecken, grösstentheils jedoch in lang, aber stumpf zugespitzten Prismen oder lang gezogenen Octaëdern, welche der Länge nach zu Zwillingen und Drillingen verbunden und als solche häufig sechsstrahlig, kreuz- oder büschelförmig gruppirt sind.

a) Fügt man zu einer Lösung des krystallisirten reinen kohlensauren Natrons in 100 Theilen Wasser eine gleiche Menge einer 100fach verdünnten Lösung des antimonsauren Kalis, ohne die Flüssigkeit zu rühren, so setzen sich allmälig beim Stehen kleine glasglänzende Prismen von der oben beschriebenen einfachen Gestalt ab. Bewegt man aber die Flüssigkeit, so entsteht sogleich ein starker, mehr flockig erscheinender Niederschlag, dessen krystallinische Beschaffenheit jedoch durch die Krystallstriche an den Berührungspunkten zwischen dem Glasstäbchen und dem Probirglase deutlich bezeichnet wird.

Digitized by Google

Man kann die Lösung des kohlensauren Natrons noch mit einer gleichen Menge von Wasser vermischen, und dann mit dem antimonsauren Kali versetzen, und man erhält dennoch eine starke Trübung und krystallinisch werdende Fällung. Die hier Statt habende 300fache Verdünnung hebt also die Reaction nicht auf.

Aber auch noch bei einer 500fachen Verdünnung wird durch die doppelte Menge des antimonsauren Kalis, so dass im Ganzen eine 700fache Verdünnung Statt hat, beim Umrühren noch eine merkliche später vollkommen krystallinisch werdende Trübung bewirkt.

Endlich, mischt man 5 Tropfen der 100fach verdünnten Lösung des krystallisirten kohlensauren Natrons mit 45 Tropfen Wasser, so wird bei dieser 1000fachen Verdünnung dennoch durch 20 Tropfen der Lösung des antimonsauren Kalis, also bei einer 1400fachen Verdünnung im Ganzen noch eine schwache Trübung beim Umrühren und Stehen, und später eine deutliche krystallinische Ablagerung hervorgebracht.

b) Werden die gewöhnlichen Lösungen von Chlornatrium, Glaubersalz, salpetersaurem, phosphorsaurem, kohlensaurem und essigsaurem Natron mit etwa ¼ ihres Volumens der Lösung des antimonsauren Kalis vermischt, wobei also immer ein Ueberschuss der löslichen Natronsalze bleibt; so entstehen beim Umrühren sogleich krystallinische Niederschläge. Die quadratischen Prismen, woraus die Niederschläge lediglich bestehen, sind aber viel kleiner, als diejenigen, welche bei 200facher Verdünnung aus kohlensaurem Natron durch eine gleiche Menge von antimonsaurem Kali allmälig gebildet werden.

c) Werden Gemische von Natron- und Kalisalzen mit antimonsaurem Kali versetzt, so wird dennoch das Natron gefällt, und zwar, wie es scheint, in demselben Grade, wie aus reinen Lösungen der Natronsalze. Nur ein starker Ueberschuss von kohlensaurem Kali verhindert die Bildung des antimonsauren Natrons gänzlich. Eben so wird das gefällte antimonsaure Natron von einer verdünnten Lösung der gereinigten Pottasche sowohl, als auch des reinen kohlensauren Kalis vollkommen wieder aufgelöst. Wenn man daher die Lösung der gereinigten Pottasche, auch ungeachtet der Kieselsäure darin, ohne Störung der Reaction mit antimonsaurem Kali vermischen kann, so kann die Prüfung doch erst genau und scharf werden, wenn man das kohlensaure Kali vollständig oder doch wenigstens grossentheils mit Salzsäure oder Essigsäure in der Wärme gesättigt hat.

Mischt man von Lösungen, welche sämmtlich mit 100 Theilen Wasser bereitet worden, zusammen 1 Th. kohlensaures Natron, 1 Th. kohlensaures Kali und 2 Theile antimonsaures Kali, so entsteht zwar eine ziemliche Trübung, aber doch kein Niederschlag. Beim Stehen indessen setzen sich sehr viele und deutliche Krystalle von antimonsaurem Natron ab.

Vermischt man 1 Theil kohlensaures Natron mit 5 Theilen kohlensaurem Kali und fügt man 4 Theile antimonsaures Kali hinzu, so dass also das entstehende antimonsaure Natron sich in

Digitized by Google

1000 Theilen Wasser aufgelöst befindet, so bildet sich beim Schütteln der Flüssigkeit kaum eine Trübung. Beim Stehen der Flüssigkeit erzeugt sich jedoch innerhalb 12 Stunden ein krystallinischer Absatz an den Wänden des Probirglases, welcher als antimonsaures Natron bei 200facher Vergrösserung leicht zu erkennen ist.

Aus einer Flüssigkeit, welche aus einem Theile kohlensaurem Natron, 20 Theilen kohlensaurem Kali, und 10 Theilen antimonsaurem Kali gemischt worden, also eine 3000fache Verdünnung besass, entstand jedoch auch bei längerem Stehen nur eine zweifelhafte krystallinische Ablagerung.

3) Barytsalze. — In einer Lösung des Chlorbaryum entsteht durch antimonsaures Kali ein weisser, voluminöser, flockiger N. von antimonsaurem Baryt, welcher auch nach längerm Stehen seinen Aggregatzustand nicht ändert. Selbst in sehr stark verdünnter Lösung des Chlorbaryum bilden sich noch Flocken durch eine Lösung des antimonsauren Kalis von 100facher Verdünnung. Der Niederschlag entsteht aber nur bei einem hinlänglichen Zusatze des Kalisalzes, indem der antimonsaure Baryt in einem Uebermaasse von Chlorbaryum klar auflöslich ist. Diese klare Auflösung scheidet binnen 24 Stunden nur sehr wenige oder auch keine Flocken aus, wohl aber, besonders auf der Oberfläche, eine kleine Menge einer sehr feinen Salzrinde, welche aus rundlichen, zusammenhängenden, fischrogenähnlichen Körnern besteht. Es gewinnt daher den Anschein, als entstehe diese Salzhaut nur durch die Kohlensäure der Luft und sei mithin accessorisch. Indessen ist die Zersetzbarkeit des antimonsauren Kalis durch die Luft höchst unbedeutend, was W. später beweisen wird.

4) Strontiansalze. — Eine Lösung des Chlorstrontium verhält sich fast eben so, wie Chlorbaryum gegen antimonsaures Kali. Jedoch entsteht bei einer gewissen Concentration der Flüssigkeit und bei einem gewissen Zusatze von antimonsaurem Kali in dem voluminösen Niederschlage ein nadelförmiges Salz, welches sich bei 200facher Vergrösserung als Nadelbündel und Nadelgewebe darstellt. Bei längerem Stehen erscheint auch eine feine krystallinische, fischrogenähnliche Haut auf der Oberfläche der Flüssigkeit, und an den Wänden des Probirglases setzen sich grössere sandige Körner ab. Diese grösseren Salzkörner zeigen sich unter dem Mikroskope als mehr und weniger regelmässige Kugeln ohne Krystallflächen, aber ganz deutlich aus concentrischen Lagen gebildet. — Die Auflösung des flockigen Niederschlages im Uebermaasse von verdünntem Chlorstrontium erfolgt leicht, die Flüssigkeit ist fast völlig klar und lässt beim Stehen nur wenig Flocken fallen, während sich eine feine, fischrogenähnliche Salzhaut bildet.

Die wässerige Lösung des schwefelsauren Strontians wird durch antimonsaures Kali getrübt. Nach einiger Zeit scheiden sich ziemlich viel Flocken ab und an den Wänden des Probirglases zeigt sich eine geringe Ablagerung der erwähnten feinen Salzkörner. Die Fällung des Strontians durch antimonsaures Kali gehört zu den besten

Digitized by Google

Abscheidungen dieser alkalischen Erde und steht der Fällung durch überschüssige Schwefelsäure aus dem schwefelsauren Salze nicht nach.

5) Kalksalze. — Mit der Lösung des Chlorcalcium giebt antimonsaures Kali ebenfalls sogleich einen voluminösen, flockigen, nicht krystallinisch werdenden Niederschlag, welcher sich im überschüssigen Chlorcalcium fast vollkommen klar wieder auflöst. Aus dieser Auflösung fallen beim Stehen an der Luft binnen 24 Stunden sehr wenige Flocken nieder, während auf der Oberfläche derselben ebenfalls ein feiner Krystallrahm, wahrscheinlich von saurem antimons. Kalk entsteht. — Es folgt hieraus, dass, wenn zu verdünntem Chlorcalcium nur wenig von dem Reagens hinzugesetzt wird, kein flockiger N. entsteht. Durch eine hinreichende Menge von antimonsaurem Kali aber wird noch bei ausserordentlich starker Verdünnung der Kalksalze eine flockige Trübung und später ein flockiger Niederschlag bewirkt, so dass es fast scheint, es werde die Empfindlichkeit des oxalsauren Kalis gegen Kalksalze noch überboten von der des antimonsauren Kalis.

Die wässerige Lösung des schwefelsauren Kalks erleidet durch antimonsaures Kali sogleich einen voluminösen, flockigen Niederschlag, welcher auch bei langem Stehen seinen Aggregatzustand nicht verändert. Die Flüssigkeit setzt keine Krystalle ab. Noch die kleinste Menge von Kalk in den Kalisalzen, insbesondere in dem kohlensauren Kali, giebt sich an der augenblicklichen, durch antimonsaures Kali bewirkten Trübung zu erkennen.

6) Talkerdesalze. — Die Talkerde wird aus der wässerigen Lösung ihrer Salze, insbesondere des Bittersalzes, ebenfalls durch antimonsaures Kali voluminös und flockig gefällt. Die antimonsaure Talkerde löst sich in einem Uebermaasse von schwefelsaurer Talkerde aber völlig oder fast völlig klar wieder auf, und erst beim Stehen scheiden sich gewöhnlich einige weisse Flocken ab. Deshalb wird auch in verdünnten Lösungen der Talkerdesalze, wenn nicht hinreichend antimonsaures Kali in der hier benutzten 100fachen Verdünnung angewendet worden, kein flockiger Niederschlag hervorgebracht. Kleinere Mengen der Talkerde entziehen sich deshalb sehr leicht, und selbst schon bei mässiger Verdünnung der Fällung. Indessen bildet sich oftmals noch beim Umrühren der Flüssigkeit eine krystallinische Trübung, welche mit der in Natronsalzen bewirkten leicht verwechselt werden kann. Aber auch noch bei ausnehmend starker Verdünnung der Lösung, welche durch antimonsaures Kali nicht mehr getrübt wird, entstehen im Verlaufe von 24 Stunden kleine Krystalle in grosser Menge.

Die Krystalle scheinen das neutrale Salz zu sein, da sie sich nicht bilden in einer wässerigen Lösung des kohlensauren Kalis, zu welcher sehr wenig Bittersalz hinzugemischt worden. Ein solches talkerdehaltiges kohlensaures Kali giebt mit antimonsaurem Kali nur eine flockige, dem antimonsauren Kalk gleichende Trübung. Die Krystalle sind in reinem Wasser fast gar nicht, und in einer 100fach

Digitized by Google

verdünnten Lösung des kohlensauren Kalis ebenfalls nur in sehr geringer Menge auflöslich. Auch von Schwefelammonium und von Schwefelkalium werden sie in der Kälte nur wenig aufgenommen, von Salzsäure aber schnell zersetzt. Uebergiesst man sie daher mit einem Schwefelalkali und fügt man nun Salzsäure im Uebermaass hinzu, so entsteht sogleich Antimonsupersulfid.

Ihre Krystallform lässt sich zurückführen auf ein schiefes rhombisches Prisma, dessen Hauptaxe nur wenig grösser ist, als die Nebenaxen. Entstehen die Krystalle langsam in einer mässig verdünnten reinen Lösung der schwefelsauren Talkerde ohne grossen Ueberschuss des Talkerdesalzes, so bilden sie sich vollkommen aus, vorzüglich wenn sie frei schwebend in der Flüssigkeit entstehen. Sie stellen sich dar als ein sandiges, glasglänzendes Pulver, an dem man die prismatische Form schon mit Hülfe einer guten Loupe wahrnehmen kann. Bei 200facher Vergrösserung aber und bei voller Beleuchtung erscheinen sie mit grösster Deutlichkeit als vollkommen durchsichtige, dass Licht stark brechende Krystalle.

Die vollkommenen Krystalle sind kurze schiefe, rhombische Prismen, an denen nur die stumpfen Seitenkanten schwach abgestumpft sind.

In Betreff der flockig gefällten antimonsauren Talkerde ist noch als bemerkenswerth anzuführen, dass der Niederschlag auf der Glastafel zu einer idiotypisch-amorphen, der Gerbsäure nicht unähnlichen Masse eintrocknet.

Man wird die Krystallbildung der antimonsauren Talkerde genau beachten müssen, wenn man von dem antimonsauren Kali als Reagens auf Natron eine sichere Anwendung machen will. Jedoch bleibt immer auch der Ausweg übrig, sich zuvor von der gänzlichen Abwesenheit des Kalks und der Talkerde in einer Flüssigkeit durch oxalsaures Kali und durch basisches phosphorsaures Ammoniak zu überzeugen.

Uebrigens muss hierbei der Fällung von antimonsaurem Ammoniak beim Vermischen des antimonsauren Kalis mit Ammoniaksalzen vorläufig gedacht werden. Eine Lösung des antimonsauren Kalis in 100 Theilen Wasser giebt mit einer mässig verdünnten Salmiaklösung allmälig einen starken, flockigen, flockig bleibenden Niederschlag, welcher höchst wahrscheinlich saures antimonsaures Ammoniak ist.

7) Alaunerdesalze. — Eine Lösung von Kalialaun giebt mit antimonsaurem Kali einen voluminösen, flockigen Niederschlag. Derselbe löst sich in überschüssigem Alaun völlig klar wieder auf. Erst nach sehr langem Stehen der Flüssigkeit zeigen sich geringe Flocken am Boden des Probirglases wieder; ein krystallinischer Absatz bildet sich nicht. Wird eine verdünnte Alaunlösung mit wenig antimonsaurem Kali vermischt, so bleibt die Flüssigkeit ganz klar und trübt sich auch nicht bei langem Stehen. (*Arch. der Pharm. XXXIV. pag.* 275—282 *und XXXV. p.* 19—27.)

Digitized by Google

Dulk, über Unterscheidung des Arsens vom Antimon bei der Marsh'schen Methode.

Zum Schlusse einer Uebersicht über die neueren* Verbesserungen in dem Verfahren von Marsh durch Pettenkofer, Orfila, Fresenius und Wackenroder spricht sich der Verf. über die Unterscheidung des Arsens und Antimons noch folgendermaassen aus:

Wackenroder hat vorgeschlagen, die den Anflug in der Röhre bildenden Metalle zu oxydiren, und aus den verschiedenen Eigenschaften der gebildeten Metalloxyde die Metalle selbst zu erkennen. Diese Methode gewinnt sehr an Sicherheit, wenn man, was sich sehr leicht bewerkstelligen lässt, einen Strom von aus chlorsaurem Kali entwickeltem Sauerstoffgas durch die Röhre leitet, und sobald dieses so reichlich ausströmt, dass ein an die Mündung der Röhre gehaltener glimmender Holzspan entzündet wird, die Stelle der Röhre, wo der metallische Anflug sich angelegt hat, durch die Flamme einer gewöhnlichen Weingeistlampe erhitzt; die Oxydation der beiden Metalle erfolgt augenblicklich, und ohne dass durch Verflüchtigung etwas verloren geht. Die hierbei entstandene arsenige Säure wird von Wasser leicht aufgelöst, wogegen das auf pyrochemischem Wege dargestellte Antimonoxyd in Wasser ganz unauflöslich ist. Wenn man daher die das weisse Metalloxyd enthaltende Glasröhre mit destillirtem Wasser ausspült, so erhält man eine klare Auflösung, wenn das Oxyd arsenige Säure war, und ein Tropfen davon, auf einem Porcellanscherben mit einem Tropfen salpetersaurer Silberauflösung durch etwas Aetzammoniak in Verbindung gebracht, lässt sogleich die eigenthümlich gelbe Färbung entstehen, welche unter diesen Umständen als vollständig beweisend betrachtet werden muss, dass der ursprünglich metallische Anflug Arsen gewesen sei. Erfolgte bei der Behandlung des weissen Oxyds in der Röhre mit destillirtem Wasser nicht völlige Auflösung, sondern bleibt ein weisses Pulver ungelöst, so kann das weisse Oxyd allein Antimonoxyd, oder ein Gemenge von Antimonoxyd und arseniger Säure gewesen sein. Um diess zu entscheiden, bringt man das Fluidum mit dem ungelöst gebliebenen Niederschlage auf ein kleines, vorher gut ausgewaschenes Filtrum, lässt abtropfen und spült mit etwas destillirtem Wasser nach. Die abgetropfte Flüssigkeit lässt, wenn der weisse Anflug in der Röhre allein aus Antimonoxyd bestanden hätte, nach dem Abdampfen in einem Uhrglase entweder gar keinen Rückstand, oder einen kaum wahrnehmbaren Ring, und mit destillirtem Wasser, Silbersolution und Aetzammoniak behandelt, kann keine gelbe Färbung, d. h. keine Reaction auf Arsenik, hervorgebracht werden, was dagegen ohne alle Schwierigkeit und mit völliger Entschiedenheit gelingt, wenn bei dem Oxydationsprocesse aus dem metallischen Anfluge neben Antimonoxyd auch arsenige Säure gebildet worden war. In beiden Fällen ist das in Wasser unlösliche Antimon-

* Im Centralbl. sämmtlich mitgetheilten.

Digitized by Google

oxyd auf dem Filtrum zurückgeblieben. Um dieses nachzuweisen, erhitzt man in einem Probirgläschen etwas Salzsäure bis zum Kochen, und giesst diese dann auf das vorher noch mit Wasser ausgewaschene Filtrum; dass auf demselben abgelagerte Antimonoxyd wird von der kochenden Salzsäure leicht aufgelöst, und in der abfiltrirten Flüssigkeit durch Schwefelwasserstoffwasser leicht nachgewiesen.

In den meisten Fällen, wenn überhaupt die chemische Beschaffenheit des metallischen Anflugs in der Röhre fraglich sein sollte, wird aber schon folgendes noch einfacheres Verfahren genügen. Man schmelze die den metallischen Anflug enthaltende Glasröhre mit der Löthrohrflamme an dem ausgezogenen Ende zu, und tröpfele jetzt rauchende Salpetersäure hinein, so dass der Metallring ganz davon bedeckt wird; bestand dieser allein aus Arsen, so löst sich Alles in kurzer Zeit vollkommen klar auf, und eine solche erhaltene klare Auflösung giebt den vollständigen Beweis, dass das in der Röhre angelegte Metall nur Arsen, ohne alle Beimischung von Antimon, war; denn wenn der Anflug Antimon war oder neben Arsen auch Antimon enthielt, so tritt da, wo die Säure das Metall berührt, eine deutliche Trübung ein, die durch Senkung eines pulverförmigen Niederschlages sich immer weiter nach unten verbreitet, welcher sich endlich in dem untern Theile der Röhre ablagert, so dass die über demselben befindliche Flüssigkeit auch in diesem Falle völlig klar erscheint, und arsenige Säure aufgelöst enthält, wenn der Metallring in der Röhre ein Gemenge von Arsen und Antimon gewesen war. Die arsenige Säure als solche zu erkennen und noch besonders durch Reagentien nachzuweisen, hat nicht die mindeste Schwierigkeit, wenn sie sich in der klaren Auflösung allein befindet, denn sie bleibt ganz rein zurück, wenn man die Auflösung in einem Uhrglase bis zur Trockne abdampfen lässt. Wenn aber die Auflösung der arsenigen Säure gleichzeitig durch ausgeschiedenes Antimonoxyd getrübt ist, so lässt sich aus dem Rückstande von der abgedampften trüben Flüssigkeit, durch Behandeln desselben mit destillirtem Wasser, nicht vollständig die arsenige Säure von dem Antimonoxyd trennen, weil letzteres, auf nassem Wege dargestellt, nicht ganz unauflöslich in Wasser ist; doch lässt sich im Allgemeinen das bei den auf pyrochemischem Wege dargestellten Oxyden angegebene Verfahren auch hier anwenden. (*Arch. der Pharm. XXXIV. p.* 263—270.)

Meurer, über Auflöslichkeit des Wismuths, Schwefelantimons und Schwefelarsens in Wasserstoffgas.

Der Verf. hat bei seinen vielfachen Versuchen mit der Methode von Marsh mehre interessante Beobachtungen gemacht.

Zuerst fand er, dass auch Wismuth sich in Wasserstoffgas löst, und dass das so erhaltene Wismuthwasserstoffgas beim Anbrennen ei-

Digitized by Google

nen Fleck auf der Porcellanplatte zurücklässt, der sich schon im Aeussern von einem Arsenfleck unterscheidet, aber auch durchaus nicht bei fernerer Prüfung damit verwechselt werden kann. Das Wasserstoffgas löst nur wenig auf, und erzeugt sich nur bei energischer Zersetzung des Wassers oder der Salzsäure durch Zink, wenn man dem Gemisch etwas Wismuthchlorid zugesetzt hat; die Flamme ist nicht so weiss, als bei Arsenwasserstoff, der Fleck selbst nur klein, legt sich mehr nur in der Mitte der Flamme oder doch nicht in weiterm Kreise an, er ist sehr blassgrau, nicht so in alle Farben spielend, löst sich in der Labaraque'schen Flüssigkeit nicht auf u. s. w. Ja bei gemischten Flecken, d. h. aus Wismuth und Arsen bestehenden, wurde der äussere Rand von der Bleichflüssigkeit aufgelöst, aber der Mittelpunkt von Wismuth blieb zurück. Hierauf beruhte es wohl, dass von Einigen auch reines *Magisterium bismuthi* für arsenhaltig erklärt werden konnte, und dass im Gegentheil Andere behaupten, es wäre niemals Arsen im *Magisterium bismuthi*, weil nämlich der erhaltene Fleck ein anderes Ansehen hat. Mechanisch aber war das Wismuth nicht mit herübergerissen, denn M. erhielt es auch dann, wenn ein Asbestrohr vorgelegt worden war. Schwierig wird die Bestimmung dadurch, dass man, wenn Arsen mit dem Wismuth gemischt ist, bald nur reines Arsen, bald Wismuth, bald gemischte Flecke erhält, wodurch dann die Prüfung aller Flecke nöthig wird. Es wird aber auch dieser Uebelstand übergangen, wenn man die fraglich auszuscheidenden Metalle in einer Glasröhre auffängt. — Um Wismuth zu untersuchen, muss man es immer vorher in basisch-salpetersaures verwandeln und dann in Salzsäure auflösen, und diese Lösung erst in den zur Wasserstoffentwickelung vorgerichteten Apparat bringen. M. fand ferner, dass sich nicht blos einfache, sondern auch zusammengesetzte Körper in dem Wasserstoffgase lösten, nämlich Schwefelarsen und Schwefelantimon. Diese Bemerkung schien interessant für die Unterscheidung dieser beiden Dinge, und man kann sie auch dazu benutzen, doch giebt es der Unterscheidungsmittel für Arsen und Antimon so viele, dass dadurch wohl nichts weiter gewonnen wird; mehr Werth scheint diese Bemerkung für die Chemie überhaupt zu haben, erstens deshalb, weil bisher es nicht bekannt war, dass diese Schwefelverbindungen in Wasserstoffgas löslich waren und durch Verbrennen des Wasserstoffgases wieder abgeschieden werden könnten, und weil hierdurch auch eine Verunreinigung des Schwefelwasserstoffgases mit Schwefelarsen und Schwefelantimon möglicherweise Statt finden kann.

Um diese Verbindungen zu erhalten, setzt man am besten der zu prüfenden arsen- oder antimonhaltigen Flüssigkeit etwas *Aqua hydrosulphurata* hinzu und schüttet es dann in das zur Wasserstoffgas-Entwickelung vorgerichtete Glas: es ist diess zweckmässiger, als wenn man durch Schwefeleisen erst das Schwefelwasserstoffgas gleichzeitig entwickelt; denn es geschieht dann die Bildung ungleich und man erhält anfangs noch Flecke von Arsen und Antimon, und erst später die von Schwefelarsen und Schwefelantimon. — Vom blossen Schwefel-

Digitized by Google

fleck, den man beim Verbrennen von Schwefelwasserstoffgas erhält, unterscheiden sie sich leicht, denn dieser ist immer sehr unbedeutend und löst sich nicht in Aetzammoniakflüssigkeit auf. — Arsen und Antimon unterscheiden sich auffallend durch ihre Farbe, weniger leicht ist es bei gemischten Flecken. (*Arch. der Pharm. XXXVI. p.* 33—36.)

Kleinere Mittheilungen.

Citronensaures Eisenoxyd-Ammoniak, wie es neuerdings von England aus besonders empfohlen wird, enthält nach Mowbray wahrscheinlich keine unveränderte Citronensäure, wie folgende Beobachtungen zeigen sollen: Citronensäure giebt mit Eisenfeile in verschlossenen Gefässen eine ungefärbte Lösung, während sich zugleich Flocken von citronensaurem Eisenoxydul absetzen. Das Licht verändert weder die Lösung noch die Flocken. Erhitzt man 1 Th. Eisenfeile mit 7 Theilen Citronensäure und 12 Th. Wasser zum Kochen und digerirt dann 24 St., so erhält man eine sauer reagirende grüngelbe Lösung von 1,025 spec. Gew. Durch nochmalige Behandlung des ungelösten Rückstandes mit 12 Theilen Wasser erhält man eine etwas hellere, aber auch sauer reagirende Lösung von 1,0086 spec. Gew., und eine dritte ganz gleiche Behandlung giebt endlich eine farblose, Lakmus bleichende Lösung von 1,0025 spec. Gew. Ammoniak fällt aus allen drei Lösungen schwarzes Eisenoxydul; setzt man es nun in grossem Ueberschusse zu und verdampft im Wasserbade, so färbt sich die Lösung allmälig granatroth unter Entwicklung eines Geruchs nach Essigsäure und man erhält als Rückstand das sogenannte citronensaure Eisenoxydammoniak. Die erste Lösung färbt sich am dunkelsten; den folgenden muss man noch Citronensäure zusetzen, um die Auflösung des basischen Salzes und des während des Abdampfens gebildeten Eisenoxyds zu befördern. — Zertheilt man das unlösliche citronensaure Eisenoxydul in W. und lässt es lange stehen, so färbt sich das Wasser immer mehr, es setzt sich Eisenoxydhydrat ab und man erhält endlich eine tiefrothe Lösung von süsslichem Geschmacke und eigenthümlichem Geruche. Die klare Lösung setzt in der Ruhe alles Eisen als Oxydhydrat ab und die farblos gewordene Flüssigkeit enthält dann keine Citronensäure mehr, sondern schmeckt süsslich und hat denselben essigartigen Geruch, der sich beim Abdampfen von citronensaurem oder auch weinsaurem Eisenoxydammoniak entwickelt. (*Lond. medic. Gazette* 1843. *Septbr. p.* 836—837.)

Terpentinöl-Latwerge. Als eine den Geschmack und Geruch des Terpentinöls sehr vollständig maskirende Form empfiehlt Bouchardat folgende Latwerge: *Gummi arab.* p. x., *Aquae commun.* p. x., *Mell. despum.* p. L., *Ol. terebinth.* p. L., *Mag. carb.* q. s. ut f. *Electuarium.* Die Latwerge wird mit Semmelkrume vermischt genommen. (*Bullet. de therapeut.* 1843. *Juin. p.* 433)

Digitized by Google

Anzeiger.

Die Gebühren für die Zeile oder deren Raum sind 2 Ngr. — Alle angezeigten Bücher sind durch **Leopold Voss** in **Leipzig** zu beziehen.

Verzeichniss

der neuesten chemischen und pharmaceutischen

Geräthschaften

mit Abbildungen,

welche in der Arznei-Waaren-Handlung

von

Wenzel Batka in Prag

zu haben sind.

gr. 8. geh. 6 gGr. (7½ Ngr.)

Es ist der Nummer 32 des pharmaceutischen Centralblattes ein (unvollkommener) Probedruck beigelegt worden, und ergeht an das betreffende Publicum höfliche Einladung, dem Unterzeichneten den Bedarf durch die zunächst gelegene Buchhandlung wissen zu lassen.

Joh. Ambr. Barth in Leipzig.

Bei **Gebhardt & Reisland** in **Leipzig** ist erschienen und in allen Buchhandlungen zu haben:

Taschenbuch

der

Deutschen und Schweizer Flora,

enthaltend die genauer bekannten Pflanzen,

welche in

Deutschland, der Schweiz, in Preussen und Istrien

wild wachsen und zum Gebrauche der Menschen in grösserer Menge gebauet werden,

nach dem De Candollischen Systeme geordnet, mit einer vorangehenden Uebersicht der Gattungen nach den Classen und Ordnungen des Linneischen Systemes,

bearbeitet von

D. Wilh. Dan. Jos. Koch,

königl. bayer. Hofrathe, ordentl. Professor der Medicin und Botanik an der Universität zu Erlangen und Director des bot. Gartens daselbst.

Taschen-Format, brosch. Preis 2 Thlr. —

Dies neueste Werk des berühmten Verfassers, vom botanischen Publikum schon lange mit Ungeduld erwartet, wird diesem gewiss eine höchst willkommene Gabe sein, für deren Werth der Name des Verf. bürgt.

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Hirschfeld.**

Digitized by Google

Pharmaceutisches

Central Blatt.

15. Novbr. 1843. № 51.

Redaction: *Dr.* A. Weinlig.

INHALT. Neue Methoden der Alkalimetrie, Acidimetrie und Braunsteinprüfung, von Will und Fresenius. — Derosne's Apparat zur Bereitung von Extracten im luftleeren Raume. — Gutachten der königl. preuss. wissenschaftlichen Deputation über die Methode von Marsh. — Ueber Bereitung der Gallertkapseln, von Adolph Steege. — Einfacher Aspirator, von Mohr. — Einfache Abänderung von Gay-Lussac's Instrument zu Bestimmung des Drucks gemischter Gase und Dämpfe, von Mohr.

KL. MITTH. *Extract. Sennae liquidum* nach Christison. — *Ervalenta.*

Neue Methoden der Alkalimetrie, Acidimetrie und Braunsteinprüfung, von Will und Fresenius.

Die sich durch leichte Ausführbarkeit bei grosser Genauigkeit der Resultate auszeichnenden Methoden zu Erreichung der genannten Zwecke, welche die Verf. empfehlen, beruhen darauf, dass man den durch die entwickelte Kohlensäure verursachten Gewichtsverlust bestimmt. Bei Prüfung der Soda und Pottasche genügt es also, die gewogene und geglühte Probe in einem tarirten und mit Schwefelsäure versehenen Apparate mit dieser Schwefelsäure allmälig zu mischen und nach gänzlich beendigter Kohlensäureentwicklung wieder zu wägen. Säuren prüft man, indem man in demselben Apparate gewogene Mengen der Säure mit krystall. doppeltkohlensaurem Natron zusammenbringt. Braunstein endlich dadurch, dass man den Braunstein nebst neutralem oxalsaurem Kali oder Natron in demselben Apparate mit Schwefelsäure vermischt; wobei sich bekanntlich für jedes Aequivalent nutzbaren Sauerstoffs im Braunstein 2 Aeq. Kohlensäure entwikkeln müssen; während in den beiden ersten Fällen je 1 Aeq. entwikkelter Kohlensäure auch 1 Aeq, reellen Alkalis oder reeller Säure entspricht.

Der zu den Versuchen dienende Apparat ist in Fig. 3 auf Taf. II. dargestellt. Er besteht aus zwei Glaskölbchen *A* und *B*, welche mittels doppelt durchbohrter Korke die Röhren *a* und *d* und das Verbindungsrohr *c* aufnehmen. In *A* kommt der Körper, aus dem sich die Kohlensäure entwickeln soll, in *B* die Säure; das Ende *a* von *b*

wird durch ein Wachskügelchen geschlossen. Durch Saugen an *d*, wozu man sich allenfalls eines besonders aufgesetzten mit Baumwolle und Kalkhydrat schichtenweise gefüllten Saugrohres bedienen kann, verdünnt man die Luft in dem Apparate, wodurch ein Theil der Säure aus *B* nach *A* steigt. Ist die Kohlensäureentwicklung vorüber, so wiederholt man diess und fährt fort (zuletzt unter gelinder Erwärmung, welche in den meisten Fällen schon durch Uebersaugen einer etwas grösseren Säuremenge bewirkt wird), bis alle Kohlensäure entwickelt ist; dann öffnet man *b* und zieht so lange Luft durch den Apparat, bis alle Kohlensäure heraus ist. Die Differenz zwischen dem jetzt sich ergebenden Gewichte und dem vor Beginn des Versuchs gefundenen, ist Kohlensäure. Die Verf. haben nun die zu den Versuchen abzuwägenden Quantitäten so berechnet, dass der Gewichtsverlust ohne weitere Rechnung direct die Alkali- oder Säureprocente angiebt.

Einwürfe gegen diese Methoden kann man nur wenige machen. In Bezug auf Säuren ist die Methode darin allen andern gleich, dass sie Verunreinigungen mit anderen Säuren nicht angiebt, also z. B. Salpetersäure in der Salzsäure als Salzsäure, Schwefelsäure in der Essigsäure* als Essigsäure u. s. w. bestimmt. Den Braunstein anlangend, so wird eigentlich nur der nutzbare Sauerstoff bestimmt, man berechnet also auch Manganoxyd als Hyperoxyd, was aber natürlich für die Anwendung vollkommen gleichgültig ist; enthält der zu prüfende Braunstein kohlensauren Kalk oder Magnesia, wie man sich leicht überzeugt, so sind diese natürlich vor Ausführung der Probe durch Behandlung mit verdünnter Salpetersäure zu beseitigen. — Mehr ist über die Anwendung bei Soda und Pottasche zu bemerken. Erstere enthält fast stets in Folge der Darstellung etwas Aetznatron, ferner Schwefelnatrium und Schwefelcalcium, unterschwefligsaures Natron und kohlens. Kalk, die übrigen Verunreinigungen sind ohne Einfluss auf die Probe; die Pottasche enthält sehr selten ätzendes Kali, zuweilen auch Schwefelkalium, anderthalb kohlensaures Kali und kohlensaure Erden; die anderen Verunreinigungen sind ebenfalls einflusslos. Der Gehalt an ätzenden Alkalien entgeht allerdings der Bestimmung nach dieser Methode, man kann sich aber sehr leicht dadurch helfen, dass man die Probe vorher mit kohlensaurem Ammoniak befeuchtet und schwach glüht; will man dann den Betrag des ätzenden Alkalis für sich genau wissen, so macht man zwei Versuche, den einen mit, den andern ohne Behandlung mit kohlensaurem Ammoniak, die Differenz entspricht der an das ätzende Alkali gehörenden Kohlensäure. Wenn doppelt- und anderthalb kohlensaure Alkalien vorkommen, so kann diess nichts schaden, weil sie bei der zur Entwässerung nöthigen Erhitzung ohnehin in neutrale Salze übergehen*. Sind kohlensaure Erden vorhanden, so sind die Proben mit Wasser auszulaugen und nur

* Das beste Mittel zu Erkennung derselben ist, eine Probe mit weissem Zucker versetzt zur Trockne abzudampfen; wird der Rückstand glänzend schwarz, so ist Schwefelsäure vorhanden.

Digitized by Google

das Filtrat anzuwenden. Die durch Schwefelmetalle und unterschwefligsaure Alkalien entstehenden Fehler werden endlich vollständig dadurch verhütet, dass man der Probe etwas gelbes chromsaures Kali (oder eine mit Ammoniak bis zum Gelbwerden versetzte Lösung des rothen chromsauren Kalis) zusetzt, wodurch Schwefelwasserstoff und schweflige Säure *in statu nascenti* zerstört werden. — Man sieht also wohl, dass eine vorgängige qualitative Prüfung der zu untersuchenden Soda und Pottasche unerlässlich, dann aber die Vermeidung aller irgend bedeutenden Fehler vollkommen möglich ist.

Wir gehen nun die verschiedenen Anwendungsarten einzeln durch:

1) Prüfung der Pottasche: 10 Gr. Pottasche werden in einem mit Deckel versehenen Eisenblechschälchen abgewogen, dann über der Lampe erhitzt, bis ein darüber gehaltenes Glas nicht mehr beschlägt und wieder gewogen. Der Gewichtsverlust in Decigr. giebt natürlich direct die Wasserprocente. Von der entwässerten Pottasche wägt man 6,29 Gr. ab, bringt diese (oder wenn kohlensaure Erden vorhanden waren, die filtrirte wässrige Lösung davon) in das Kölbchen *A*, setzt soviel Wasser zu, dass *A* etwa zur Hälfte gefüllt ist (und erforderlichen Falls etwas gelbes chromsaures Kali), füllt *B* zur Hälfte mit Schwefelsäure, stellt den ganzen Apparat zusammen, tarirt ihn, verfährt hierauf wie oben angegeben und wägt nach Beendigung des Versuchs wieder. Der Gewichtsverlust in Centigr., dividirt durch 2, giebt unmittelbar die Procente wasserfreien kohlensauren Kalis in der wasserfreien Pottasche. Ist Aetzkali vorhanden, was man sehr leicht dadurch erkennt, dass eine durch reines krystall. Chlorbaryum vollständig zersetzte Lösung alkalisch reagirt, so wird die Probe vorher mit 3—4 Theilen reinen Quarzsandes gemischt, $^1/_3$ ihres Gewichts kohlensaures Ammoniak zugesetzt, das Gemenge mit etwas Aetzammoniak befeuchtet und dann bis zu Austreibung alles Wassers erhitzt. Hat man zwei Versuche, den einen mit, den andern ohne diese Behandlung gemacht, so braucht man nur den Unterschied beider Gewichtsverluste mit 34,101 zu multipliciren, um die Aetzkaliprocente zu haben.

2) Prüfung der Soda: Geschieht ganz wie vorhin, man wendet aber 4,84 Gr. entwässerter Soda zu dem Versuche an, wenn der Gewichtsverlust in Centigr., durch 2 dividirt, die Procente an wasserfreien kohlens. Natron angeben soll. Bei Bestimmung von Aetznatron wendet man noch einmal so viel kohlensaures Ammoniak an, da meist mehr Aetznatron vorhanden ist, und multiplicirt die Differenz der Kohlensäurebestimmungen mit 29,38 um die Aetznatronprocente zu haben.

Die Verf. schlagen nun vor, die Pottasche- und Sodasorten künftig durch einen Bruch zu bezeichnen, dessen Zähler die Procente von kohlens. Alkali im wasserfreien Zustande, der Nenner aber die Menge angiebt, welche man nach dem vorhandenen Wassergehalte nehmen

---

* Hermann's Angabe, dass sich dabei $^1/_3$ kohlens. Salz bilde, ist ungegründet, wie sich die Verf. durch directe Versuche überzeugten.

Digitized by Google

muss, um die durch den Zähler angedeutete Quantität darin zu haben. Eine Soda $^{83{\cdot}5}/_{124}$ ist also eine solche, die 19,7 p. c. Wasser enthält, im wasserhaltigen Zustande also nur 67,3, im wasserfreien dagegen 83,5 p. c. kohlensaures Natron enthält, von der also 124 wasserhaltige Gewichtstheile = 100 wasserfreie sind.

3) Säureprüfung: Man wägt in das Kölbchen *A* die Säure ab (dazu nimmt man von Schwefelsäure 0,911, von Salpeters. 1,23, von Salzs. 0,83, von Citronensäure 1,32, von Weinsäure 1,5, von Essigsäure 1,16 Grm. oder je nach dem Grade der Verdünnung ein beliebig hohes Multiplum dieser Zahlen z. B. bei Essig das 60—100-fache), setzt nach Erforderniss Wasser zu, bis das Kölbchen ½ voll ist, füllt dann von reinem krystall. doppeltkohlens. Natron 4—5 Grm. in ein unten zugeschmolzenes Glasröhrchen, welches man mittels eines Seidenfadens in *A* aufhängt, indem man das Ende des Fadens mit dem Korke festklemmt, versieht dann *B* wie gewöhnlich mit Schwefelsäure, schliesst *C*, tarirt den Apparat und lässt dann das kohlensaure Natron in die Säure fallen. Die Schwefelsäure in *B* dient hier nur, um die Feuchtigkeit zurückzuhalten. Der Versuch schliesst auch durch Erwärmung von *A* und Durchsaugen der Kohlensäure. Der Gewichtsverlust in Centigr., dividirt durch die Zahl, mit welcher man die oben für jede Säure angegebene Normalquantität multiplicirt hatte, giebt direct die Procente von wasserfreier Säure. — Die beste Bezeichnung der Säuren im Handel wäre jedenfalls auch nach Säureprocenten.

4) Braunsteinprüfung: Man wägt 2,98 Gr. des fein geriebenen Braunsteins (nachdem man die Probe wo nöthig durch verdünnte Salpetersäure von kohlensauren Erden befreit hat) nebst 6,5—7 Grm. neutr. oxals. Kali (oder 5,5—6 Grm. neutr. oxals. Natron) in das Fläschchen *A* ab, setzt Wasser zu, bis das Kölbchen zu ½ voll ist; *B* ist mit Schwefelsäure wie gewöhnlich gefüllt. Man tarirt, führt den Versuch durch Uebersaugen der Schwefelsäure wie bei Pottasche aus, bis sich keine Kohlensäure mehr entwickelt und kein schwarzes Pulver mehr am Boden von *A* liegt. Der Gewichtsverlust in Centigr. durch 3 dividirt giebt die Procente an Manganhyperoxyd. — Will man zugleich wissen, wie viel ein Braunstein Säure zur vollständigen Zersetzung braucht, und wie viel von dieser Säure durch Beimengungen unnütz consumirt wird, so verfährt man folgendermaassen: Man wägt in *A* so viel gewöhnliche englische Schwefelsäure ab, dass darin 5,47 Gr. wasserfreie Säure vorhanden sind, setzt so viel Wasser zu, dass das Kölbchen ¼ voll wird, bringt 6,5—7 Gr. neutral. oxals. Kali (oder 5,5—6 Gr. oxals. Natron) hinein; wägt endlich 2,98 Gr. Braunstein in ein Glasröhrchen ab und auf ganz gleiche Art in ein andres Röhrchen eben so viel reinen Pyrolusit oder künstliches Manganhyperoxydhydrat. Man hängt nun das Braunsteinröhrchen in *A* auf, stellt den Apparat zusammen, tarirt, lässt dann den Braunstein in die S. fallen und führt den Versuch durch, wie bei der Säureprüfung. Der Gewichtsverlust durch 3 dividirt, giebt wie oben die Procente an Hyperoxyd. Nun wird auch das Röhrchen mit dem Pyrolusit in *A* ge-

Digitized by Google

worfen und der Versuch gerade wieder von vorn begonnen. War der vorige Braunstein reiner Pyrolusit, so hat er die 5,47 Gr. Schwefels. total consumirt und es kann keine weitere Kohlensäureentwicklung eintreten (dann wird auch der Gewichtsverlust nahe 3 Gr. betragen). Beginnt aber eine neue Entwicklung, so führt man sie wieder bis zu Ende durch und bestimmt dann den durch beide aufeinanderfolgende Proben herbeigeführten Totalgewichtsverlust. Ist derselbe 3 Gr., so enthielt der Braunstein nur Beimengungen, welche keine Säure in Anspruch nahmen, beträgt er aber weniger, so geben die fehlenden Centigrammen durch Multiplication mit 0,6114 die wasserfreie Schwefelsäure oder mit 0,5552 die wasserfreie Salzsäure an, welche bei Zersetzung von 100 Theilen des fraglichen Braunsteins durch Nebenbestandtheile unnütz consumirt wird.

Die Verf. schlagen nun vor, künftig den Braunstein im Handel ebenfalls mit einem Bruche zu bezeichnen, dessen Zähler die Procente an Manganhyperoxyd, dessen zweispaltiger Nenner aber die bei der Zersetzung nützlich und unnütz consumirte Salzsäure angiebt. So würde also reiner Pyrolusit $\frac{100}{167 + 0}$ Psilomelan $\frac{55}{92 + 46}$ ein Gemenge von 9 Theilen Hyperoxyd mit 1 Theil kohlens. Kalk $\frac{90}{150 + 7}$ bezeichnet werden. (*Neue Verfahrungsweisen zu Prüfung der Sodæ, der Aschen, der Säuren und des Braunsteins. Von Dr. R. Fresenius und Dr. H. Will. Heidelberg* 1843. 8.)

Derosne's Apparat zur Bereitung von Extracten im luftleeren Raume.

Obgleich dieser Apparat seiner wesentlichen Einrichtung nach schon längere Zeit bekannt, auch in neuerer Zeit Mancherlei über seine Entbehrlichkeit bemerkt worden ist, so hat er doch für Etablissements, welche in grösserem Maassstabe arbeiten und daher die anfänglichen, nicht unbedeutenden Anlagekosten nicht zu scheuen brauchen, unleugbare Vortheile und es wird daher nicht überflüssig sein, denselben abzubilden und etwas specieller zu beschreiben. Die Fig. 18 und 19 auf Taf. II stellen ihn im Aufrisse und Grundrisse dar.

Der Apparat besteht aus drei unter einander verbundenen Haupttheilen; dem Dampfkessel 1 (in Fig. 19 nur z. Th. dargestellt), dem geschlossenen, mit doppeltem Boden versehenen, innen verzinnten Kupferblechkessel 2 und dem Schlangenrohre 3. Aus dem Dampfkessel führt das durch den Hahn *m* zu verschliessende Hauptrohr *g* den Dampf in alle Theile des Apparates; der Hahn *f* kann die in den innern Raum des Kessels 2 führende Abzweigung beliebig verschliessen; das Dampfrohr *x* geht dann weiter bis in die unter dem Schlangenrohre stehende Kupferblechkugel *u*, in welche der Eintritt des Dam-

Digitized by Google

pfes durch den Hahn *o* vermittelt wird. Bei *v* ist mittels eines Hahnes das Rohr *i* (welches bei *w* ein Sicherheitsventil trägt) von *x* abgezweigt und leitet den Dampf in den Doppelboden *j* des Kessels 2. Der Kessel 2 selbst ist bei *aa* mit zwei durch Glas verschlossenen Beobachtungslöchern, bei *b* mit einem Ventil zu beliebiger Einlassung der Luft, bei *c* mit einer dampfdicht zu verschliessenden Thür zu Entleerung der Extracte versehen. Durch die Tubulatur *h* und das Rohr *z* entweicht der Dampfüberschuss aus dem Doppelboden; durch *g* kann die Flüssigkeit aus dem Kessel entleert werden, während sie durch das mit einem Hahne versehene Rohr *e*, dessen Ende in ein Reservoir *k* untertaucht, in den Kessel hineinsteigt. Durch einen Helm und das Rohr *d* steht der Kessel mit dem Schlangenrohr 3 in Verbindung. Dieses Schlangenrohr ist ein doppeltes, aus zwei concentrischen Röhren bestehendes; durch das innere, welches oben mit *d*, unten aber mittels des Hahnes *p* mit der Kugel *u* communicirt, bewegen sich die Dämpfe (durch ein Zweigrohr *q* ist ein Manometer *l* zu Ablösung des innern Druckes damit verbunden); durch das äussere Rohr tritt dagegen von unten mittels des Rohrs *t* aus einem höher gelegenen Reservoir kaltes Wasser ein und fliesst oben durch *r* wieder ab. Die Kugel *u* endlich, welche durch *o* mit dem Dampfkessel, durch *p* mit dem Schlangenrohre communicirt, hat unten bei *n* einen Abzugshahn, durch welchen sie mittels des Rohres *s* entleert werden kann.

Das Spiel des Apparates ist nun folgendes: Nachdem man *k* mit der abzudampfenden Flüssigkeit gefüllt hat, und die Hähne und Ventile *e*, *b*, *h*, *g*, *v*, *t* und *o*, sowie die Thür *c* luftdicht geschlossen sind, öffnet man *m*, *f* und *p*; der Dampf wird den innern Raum des Kessels 2, des Schlangenrohrs und der Kugel *u* erfüllen und durch *s* ausströmen. Ist diess einige Minuten geschehen, so schliesst man *f* und *n*, und öffnet dagegen *t*; alsbald wird durch die Abkühlung des Schlangenrohrs der Dampf verdichtet, das Condensationswasser sammelt sich in *u* und der Apparat ist luftleer. Jetzt öffnet man *e* und die Flüssigkeit aus *k* steigt natürlich von selbst in den Kessel; ist genug übergestiegen, so schliesst man *e* wieder und öffnet nun *v* und *h*, um die Dampfheizung des doppelten Bodens in Gang zu setzen. So bleibt nun Alles, bis das Extract fertig ist; man schliesst dann *v* und *h*, öffnet *b* und *c*, nimmt das Extract heraus, entleert *u* durch Oeffnung von *n* und der Apparat ist zu einer zweiten Operation fertig. Hat man grosse Mengen von Flüssigkeit hintereinander abzudampfen, so wird es nöthig, die Kugel *u* mehrmals zu entleeren. Um diess zu bewerkstelligen, schliesst man erst *p*, lässt dann durch Oeffnung von *n* den Inhalt ablaufen, öffnet hierauf *o*, bis die Kugel voll Dampf ist; schliesst *o* und *n* wieder und öffnet *p*, worauf die Operation wieder ihren früheren Gang geht.

Das Quecksilber-Manometer *l* giebt stets an, um wie viel der Druck im Innern gegen den Luftdruck zurückbleibt; daraus ergiebt sich der innere Druck und der Siedepunkt von selbst, nach folgender Tabelle:

Digitized by Google

Unterdruck am Manometer.	Reeller Druck im Apparate.	Siedepunkt.
25 Centim.	51 Centim.	89° C
30 -	46 -	87
35 -	41 -	84
40 -	36 -	81
45 -	31 -	77
50 -	26 -	73
55 -	21 -	68
60 -	16 -	62
65 -	11 -	55
70 -	6 -	43

In der Regel werden die Extracte bei 70 Centim. Unterdruck und 40—45° Siedepunkt bereitet. (*J. de Pharm.* 1843. *Janv. pag.* 43—46.)

Gutachten der königl. preuss. wissenschaftl. Deputation über die Methode von Marsh.

Die wissenschaftliche Deputation ist der Ansicht, dass das zu Erkennung kleiner Arsenikmengen so vorzügliche Verfahren von Marsh doch in seiner ursprünglichen Form bei Criminalfällen nicht anwendbar sei, und dass der Apparat und das Verfahren so modificirt werden müsse, dass man hinreichende Mengen Arsenik erhält, nicht allein, um damit die übrigen üblichen Versuche anzustellen, sondern auch noch so viel und in einer solchen Form, dass sie von Anderen wiederholt werden können. Der Apparat, den die wissenschaftliche Deputation dafür in Vorschlag bringt, ist sehr einfach, leicht zu gebrauchen, wenig kostbar und auch noch zu anderen Zwecken zu verwenden. Er ist in Fig. I auf Taf. II abgebildet*.

Das Glasrohr *a* hat einen Durchmesser = $1\frac{1}{2}$″ und ist 10″ lang; das engere Rohr *b* hat einen Durchmesser = 2‴ und ist gleichfalls 10″ lang; der untere Theil des Rohrs *a* ist so zusammengezogen, dass die Oeffnung desselben nur $\frac{1}{2}$″ beträgt; er muss etwas stark im Glase sein, damit er nicht leicht zerbricht. Durch diese Oeffnung werden Zinkstäbe, die man mit einem Kupfer- oder Messingdrahte unten umwickelt, hineingeschoben; den Kupferdraht windet man zuletzt zu einer Spirale, die gegen die Wände des Glasrohrs so stark federt, dass das Zink nicht herausfällt. Das Glasrohr *b* verbindet man vermittelst eines Kautschuckrohrs *c* mit einem messingenen Rohre *d*, das mit einem Hahne versehen ist. Das Rohr ist genau so dick, wie das Glasrohr, damit das Kautschukrohr gut luftdicht schliesst; auf der andern Seite des Hahns ist das Rohr durch Vermittlung einer kleinen Kugel rechtwinklig gebogen, das sich allmälig verengernde Ende *e* desselben wird mit einem horizontalen, 8″ langen Glasrohr *f*, und

* In der Art der Ausführung, wie er allezeit fertig bei Herrn E. Gressler in Erfurt zu haben ist. D. Red.

Digitized by Google

dieses mit einem andern *g*, unter einem rechten Winkel gebogenen, vermittelst Kautschukröhren verbunden (dabei ragt, um dem Apparate einige Stabilität zu geben, *e* ein Stück in *f* hinein und hat einen vorspringenden Kranz zu Befestigung des Kautschukrohrs. S. Fig. 2); das horizontale Rohr ruht auf einem Ringe über der Spirituslampe mit doppeltem Luftzuge und das offene Ende des gebogenen Rohrs *g* geht unter Wasser. Das Rohr *a* stellt man in einen Cylinder, der etwas weniger als so hoch ist, wie das Rohr, und giesst, indem man den Hahn öffnet, ehe man das Rohr *f* mit dem Hahne verbindet, so viel von der zu untersuchenden Flüssigkeit hinein, bis sie etwas in das Rohr *d* hineinsteigt; dann verschliesst man den Hahn und verbindet die einzelnen Theile mit einander. So lange die Flüssigkeit mit dem Zink in Berührung ist, entwickelt sich Wasserstoffgas, welches die Flüssigkeit aus dem Rohre in dem Cylinder in die Höhe drückt. Hat sich Schaum gebildet, was fast immer der Fall ist, so wartet man so lange, bis er zusammengefallen ist; auch indem man das Rohr hin und her bewegt, wodurch die Zinkstücke gegen den Schaum schlagen, kann man ihn leicht fortschaffen. Das Rohr erhitzt man zuerst bis zum Glühen, dann öffnet man den Hahn, jedoch nur um so viel, dass eine Blase langsam nach der andern von der Oeffnung des Rohrs *g* sich entwickelt. Beschleunigt man die Entwickelung, so wird man sogleich bemerken, dass Arsenik mechanisch mit fortgerissen wird. Wenn die Flüssigkeit, oder auch etwa gebildeter Schaum wieder bis an das enge Rohr gestiegen ist, verschliesst man den Hahn, und öffnet ihn wieder, wenn sich die gehörige Menge Gas gebildet hat. Wenn man zum ersten Male das Gas durchströmen lässt, erhitzt man znerst den Theil des Rohrs, der dem Hahne am nächsten ist, doch so, dass das Kautschukrohr nicht dadurch leidet, und wenn sich der metallische Absatz gebildet hat, so erhitzt man diesen, indem man die Lampe etwas rückt, bis zum Glühen, und fährt so fort, bis man ihn über die Mitte des Rohrs getrieben hat. Hat man mit dem Durchleiten aufgehört, so ist das Rohr mit Wasserstoffgas angefüllt und mit Wasser abgesperrt und man kann alsdann in einer Atmosphäre von Wasserstoff den Absatz einer wiederholten Sublimation unterwerfen und sich vorläufig überzeugen, dass man mit Arsenik zu thun hat; denn Arsenik lässt sich ohne Rückstand und ohne Verminderung von einer Stelle zur andern treiben, was beim Antimon nicht der Fall ist, das viel weniger flüchtig ist. Das Rohr wird alsdann mit einem neuen vertauscht. Dieses erhitzt man etwas vor der Mitte, so dass der Absatz sich in der Mitte bildet, und wenn, nachdem man etwa zweimal das Durchstreichen wiederholt, eine gehörige Menge Arsenik sich abgesetzt hat, so unterbricht man die Operation, knüpft das Rohr los, und bricht es sehr nahe an der Stelle, wo das Arsenik sich angesetzt hat, indem man es dort mit einer Feile eingeschnitten hat, ab; mit diesem Ende stellt man es in ein Reagensgläschen, worein man ein wenig rauchende Salpetersäure gegossen hat. Nachdem durch Unterstützung von Wärme das Arsenik sich zu Arseniksäure oxydirt hat, so lässt man die Flüssigkeit in einem grossen Uhrglase auf dem Was-

Digitized by Google

serbade verdampfen, um die Salpetersäure zu verjagen, und versetzt sie darauf mit sehr verdünntem Ammoniak, bis sie fast neutral geworden ist; erhält man beim Zusetzen von neutralem salpetersaurem Silberoxyd einen ziegelrothen Niederschlag, so ist in der Flüssigkeit Arseniksäure vorhanden; denn Antimonsäure oder Antimonoxyd lösen sich nicht in der Flüssigkeit auf, und geben keinen solchen Niederschlag. Hat sich wieder eine gehörige Masse Gas entwickelt, so befestigt man das dritte Rohr am Apparate, welches denselben äussern, aber einen grösseren inneren Durchmesser, von $2^1/_2'''$ nämlich, hat, und erhitzt es, so dass etwa 3″ von dem Ende der Anflug sich bildet. Wenn sich eine grössere Menge Arsenik angesetzt hat, so nimmt man es ab, und erhitzt es, indem man es etwas geneigt hält, und zwar die Stelle, wo sich das Arsenik angesetzt hat, nach unten gekehrt, mit einer einfachen Spirituslampe bis zur Rothglühhitze und rückt sie allmälig in die Flamme. Durch den Luftzug, der auf diese Weise im Rohre erzeugt wird, verbrennt das Arsenik zu arseniger Säure und setzt sich oberhalb der erhitzten Stelle ab als weisser krystallinischer Anflug. Entzieht sich etwas Arsenik der Verbrennung, was bei einem vorsichtigen Erhitzen jedoch nicht der Fall ist, so erhitzt man die Stelle, wo es sich abgelagert hat. Der weisse Anflug muss sich, ohne vorher zu schmelzen, von einer Stelle zur andern sublimiren lassen. Wenn dieses sehr langsam geschieht, so muss man mit der Loupe erkennen können, dass er aus Krystallen besteht, aus deren Dimensionen, da sie wie Körner erscheinen, man schliessen kann, dass sie Octaëder sind, in welcher Form die arsenige Säure gewöhnlich krystallisirt. Man bricht das Rohr nahe an der Stelle, wo der Anflug sich angesetzt hat, ab und stellt es in ein Reagensglas, auf dessen Boden sich etwas concentrirte Salzsäure befindet, worin derselbe schnell und vollständig, wenn er damit gekocht wird, sich auflöst, und dazu fügt man alsdann eine Auflösung von Schwefelwasserstoff in Wasser, welche einen gelben Niederschlag hervorbringt.

Sehr zweckmässig ist es, wenn noch zwei Glasröhren auf dieselbe Weise mit Arsenikanflug versehen werden, und diese, so wie die erste, an beiden Enden über einer Spirituslampe ausgezogen und zugeschmolzen werden; auf jeden Fall muss dieses mit der ersten geschehen und sie sodann zu den Akten gelegt werden. Wird es späterhin für nothwendig erachtet, dass man sich von der Richtigkeit der Untersuchung überzeuge, so bricht man die Enden eines Rohrs ab und bringt es auf gewöhnliche Weise in den Apparat, entwickelt mit Zink und Schwefelsäure so lange Wasserstoffgas, bis das Rohr damit gefüllt ist, versucht das Metall von einer Stelle zur andern zu sublimiren, und stellt die eben erwähnten andern Versuche damit an.

Die Commission des französischen Instituts giebt zur Entwickelung des Gasgemenges einer Entbindungsflasche den Vorzug, welche denen, welcher man sich hier zur Entwickelung von Wasserstoff gewöhnlich zu bedienen pflegt, ähnlich, aber weniger zweckmässig ist. Das Rohr, woraus das Gasgemenge entweicht, verbindet sie mit einem Rohre mit Asbest, damit mit den Gasen nichts Festes oder Flüssiges

Digitized by Google

übergerissen werde, und dieses mit dem engen Rohre vermittelst Korke. Dieser Apparat hat den Nachtheil, dass man die Operation nicht willkürlich leiten und unterbrechen kann, dass er vielen schädlichen Raum hat und wenn Schaumbildung eintreten sollte, gar nicht anwendbar ist.

Ob die Schwefelsäure und das Zink, welche man zur Untersuchung anwendet, ganz frei von Arsenik sind, ermittelt man, indem man Zink und die mit Wasser verdünnte Schwefelsäure entweder in denselben Apparat, oder in einen gewöhnlichen Wasserstoffentwickelungsapparat hineinbringt und durch ein Rohr, welches man an einer Stelle in Rothglühhitze erhält, viel mehr Wasserstoff hindurchgehen lässt, als bei der Untersuchung selbst entwickelt wird. In destillirter Schwefelsäure, welche man zu diesem Versuche anwenden muss, hat die wissenschaftliche Deputation keinen Arsenik finden können; auch im schlesischen Zink kommt selten Arsenik vor, so dass man leicht ein Stückchen Zink erhalten kann, das arsenikfrei ist. Sollte man kein arsenikfreies Zink erhalten können, so muss man reines Zinkoxyd mit Kohle in einer Retorte erhitzen, wodurch es reducirt und das Zink überdestillirt wird, woraus man sich Stangen giesst. Filtrirt man, so muss das Papier, welches man dazu anwendet, und das mit Smalte, welche arseniksaures Kali enthält, gefärbt worden sein kann, auf Arsenik geprüft werden. Eben so müssen die Glas- und Porcellangefässe auf dieselbe Weise, wie bei der Untersuchung selbst, mit denselben Flüssigkeiten in derselben Verdünnung und bei derselben Temperatur behandelt und dann diese auf Arsenik geprüft werden.

Wenn Farben oder gefärbte Gegenstände auf ihren Arsenikgehalt zu prüfen sind, so kocht man sie mit verdünnter Schwefelsäure und bringt sie in den Apparat. Dahin gehören: Anstrichfarben, wozu Scheel'sches Grün, Schweinfurter Grün und andere arsenikhaltige Verbindungen verwendet werden, oder gefärbte Tapeten, Spielzeuge und ganz insbesondere gefärbte Zeuge, welcher letztere Punkt noch viel zu wenig berücksichtigt worden ist, da vor einiger Zeit, sowohl zum Färben der Garne und Zeuge, als auch zum Bedrucken, Arsenikverbindungen in nicht unbedeutender Menge verwendet worden sind, so dass sogar Kleidungsstücke, die in unmittelbare Berührung mit dem Körper kommen, mit solchen giftigen Substanzen gefärbt worden waren.

Bei Vergiftungen und Vergiftungsversuchen an Menschen sind noch einige besondere Bemerkungen zu machen. Da fast in allen Fällen arsenige Säure das Vergiftungsmittel ist, so gelingt es manchmal noch, ganze Stücke davon zu erlangen. Die Ueberreste von Speisen und Getränken, welche verdächtig sind, und das Ausgebrochene, versetzt man, wenn sie nicht flüssig genug sind, mit Wasser, und rührt sie langsam so lange um, bis sich die schwereren Theile auf dem Boden abgesetzt haben. Diese reinigt man durch Abschlämmen mit kaltem Wasser. Einen Theil davon löst man in kochendem Wasser, einen andern in Salzsäure und einen andern in rauchender Salpetersäure auf, und stellt damit die früher angeführten Versuche an. Die gröb-

Digitized by Google

sten Bruchstücke schüttet man in ein an einem Ende zugeschmolzenes Glasrohr, welches keinen viel grösseren Durchmesser haben darf, als die Bruchstücke, und darauf kleine Kohlensplitter. Mit einer Spirituslampe erhitzt man zuerst die Kohlensplitter bis zum Glühen und rückt allmälig mit dem Heizen bis ans Ende des Glasrohrs vor. Indem die arsenige Säure über die glühenden Kohlen streicht, wird sie zu Arsenik reducirt, welches sich an den obern kalten Theil des Rohrs ansetzt. Das Rohr muss ziemlich lang sein, damit man das Arsenik von einer Stelle zur andern sublimiren kann. Zuweilen soll es gelingen, kleine Stückchen arseniger Säure im Magen zu entdekken, indem diese an einigen Stellen eine Entzündung hervorgebracht haben und die Haut des Magens sich um dieselben herumgelegt hat. Kann man auf diese Weise kein Arsenik entdecken, so kocht man die verdächtigen Speisen und Getränke, das Ausgebrochene, den Inhalt des Magens und des Darmkanals, und den Magen und Darmkanal, welche man in kleine Stücke zerschneidet, jedes für sich, mit Wasser, zu welchem man während des Kochens etwas verdünnte Schwefelsäure hinzusetzt, filtrirt, und bringt jede Flüssigkeit für sich in den Apparat. Kann man Harn erhalten, so versetzt man diesen blos mit Schwefelsäure und bringt ihn gleichfalls in den Apparat.

Ist die Vergiftung oder der Versuch dazu mit sehr kleinen Mengen arseniger Säure vorgenommen, so ist hauptsächlich der Harn zu untersuchen. Man hat den Harn der Person, bei welcher man eine Vergiftung vermuthet, mit etwas Schwefelsäure in den Apparat zu bringen, und man wird, wenn der Verdacht gegründet sein sollte, wenigstens einen gelben Anflug erhalten, den man als Arsenik erkennen kann, zuweilen auch einen stärkeren Absatz.

Findet man nach den angegebenen Methoden kein Arsenik und ist eine Veranlassung zu einer weitern Untersuchung vorhanden, so müssen auch andere Theile des Körpers, besonders das Blut, die mit Blut angefüllten Organe, die Leber, Milz und die Rückstände von der Auskochung mit verdünnter Schwefelsäure einer besondern Untersuchung unterworfen werden. Die festen Theile werden mit ungefähr einem Sechstel ihres Gewichts Schwefelsäure, das Blut mit einem Zwölftel erwärmt, bis sie sich auflösen, und dann so stark erhitzt, bis sie verkohlt sind. Dann versetzt man den Rückstand mit eben so viel Salpetersäure, als man Schwefelsäure angewandt hat, und erhitzt ihn so lange, bis alle Salpetersäure entfernt worden ist. Man zieht ihn darauf mit kochendem Wasser aus, filtrirt und bringt die Flüssigkeit in den Apparat. Diese von Danger und Flandin vorgeschlagene Methode ist der von Orfila empfohlenen wegen ihrer leichten Ausführbarkeit vorzuziehen. Diese Verkohlung ist nicht allein nöthig, wenn die Arsenikverbindung in die Säftemasse übergegangen ist, worin sie, wie dieses bei andern metallischen Verbindungen gleichfalls Statt findet, mit den organischen Verbindungen sich auch auf solche Weise vereinigt, dass sie sich gegen Reagentien ganz anders verhält, als wenn sie frei ist, sondern auch, wenn man eine Flüssigkeit zu untersuchen hat, worin Schwefelwasserstoff hineingeleitet worden war, oder

Digitized by Google

wenn Nahrungsmittel genossen waren, durch deren Zersetzung Schwefelwasserstoff gebildet werden konnte, z. B. Kohl.

Obgleich bei dem Apparate und dem Verfahren, welche die wissenschaftliche Deputation vorgeschlagen hat, es sich kaum voraussehen lässt, wie ein Irrthum vorkommen könnte, so glaubt sie doch, dass, da der erste Toxikolog unserer Zeit bei der Anwendung des Marsh'schen Apparats Arsenik gefunden zu haben glaubte, wo keiner vorhanden war, und die Untersuchung über das Leben eines Menschen entscheiden kann, es zweckmässig sei, eine solche Untersuchung nur geübten Chemikern, die durch ähnliche Untersuchungen sich schon bewährt haben, anzuvertrauen, und dass die 3 früher erwähnten Röhren nach solchen Untersuchungen der betreffenden Behörde zur letzten Prüfung einzusenden sein möchten. (*Arch. der Pharm. XXXV. pag.* 121—131.)

Ueber Bereitung der Gallertkapseln, von Adolph Steege.

Der Verf. giebt folgende kurze Anleitung zu Verfertigung der *Capsules gelatineuses*, die wir mittheilen, weil sie durch Abbildungen der Apparate auf Taf. II erläutert ist:

Die Bereitung der Kapseln geschieht durch Eintauchen eiserner Formen in eine concentrirte Auflösung des ordinären oder gebleichten Leimes in Wasser, deren Consistenz die eines stark gekochten Honigs sein muss, und keine Faden ziehen darf, worauf dieselbe durch ein Haarsieb geseiht im Wasserbade (Fig. 4) warm zu erhalten ist.

Die Formen (Fig. 5) sind aus Eisen gedreht, haben oben einen polirten Knopf, unten eine zugespitzte Schraube, und von der Mitte nach abwärts ist ihr Stiel rauh oder mehrkantig, um das Einschrauben derselben in die runden Holzplatten, welches mittels des Daumens und Zeigefingers geschieht, zu erleichtern.

Die Holzplatten (Fig. 6) müssen etwas kleiner als der innere Raum des Blechgefässes (Fig 4) und mit mehreren, den Schrauben der Formen entsprechenden, nicht allzunahe aneinander stehenden Löchern versehen sein und an der einen Seite ein Postament (*a*) zum bequemen Anfassen haben.

Sind alle Formen auf die Holzplatte gesetzt und ihre Knöpfe mit Mandelöl gut bestrichen worden, so taucht man sie in die warm gehaltene Leimlösung, bis über den Strich (*b*), welcher bei Fig. 5 unter dem Knopfe angezeigt ist, ein- oder zweimal, je nachdem die Lösung dicker oder dünner, kälter oder wärmer ist. Hierauf legt man den Rand des Brettchens in die Fläche der linken Hand und dreht dasselbe am Postamente (*a*) mit der rechten so lange, bis der Leim gestockt und folglich kein Abtropfen mehr möglich ist. Auf diese Art fährt man mit 4—5 Brettchen fort, sodann nimmt man das erste, schraubt die Formen einzeln ab, schneidet am bezeichneten Ringe die Gelatina durch, streift die Kapsel mit den 3 Fingern ab und legt sie auf ein schwach gespanntes Haarsieb oder auf, mit verhältnissmässig

Digitized by Google

grossen Löchern versehene, Pappendeckel zum Trocknen, anfangs an kühle, später an temperirte Orte, und so verfährt man in der Reihenfolge mit allen Uebrigen.

Die ganz ausgetrockneten Kapseln werden nun auf ein blechenes Gestell (Fig. 7), welches runde Vertiefungen haben muss, in dieselben aufrecht gestellt und mittels eines Tropfglases (Fig. 8) bis an den Rand gefüllt, dann vorsichtig vom anhängenden Balsam abgewischt, in Klemmen von Blech (Fig. 9) gesetzt und in die warm gehaltene Leimauflösung, mit der Mündung voran, bis über die Mitte der Kapsel schnell eingetaucht, hierauf schwingt man das Klemmengestell (Fig. 9) einige Male auf und nieder und hängt es sodann auf Leisten mit dem obern Theile nach Abwärts und lässt es in diesem Zustande, bis die Kapseln getrocknet und somit ganz fertig sind.

Man kann beinahe wasserhelle Producte erzeugen, wenn man dazu Fischleim anwendet. Eben so elastische, wenn man der gelatinösen Masse etwas Zucker zusetzt, die Kapseln halb trocken füllt und wie früher zuklebt. (*Buchn. Repert. XXIX. p.* 157—161.)

Einfacher Aspirator, von Mohr.

Der durch Abendroth und Bolley verbesserte Brunner'sche Aspirator ist ein ziemlich complicirtes und schon darum nicht Allen zugängliches Instrument geworden. Ausserdem bedarf es bei jedem Wechsel der Stellung eines oder mehrerer Hähne, und der Auslösung und Befestigung gewisser Theile. Obgleich diess ohne besondere Erheblichkeit ist, so hat der nun zu beschreibende Aspirator die grossen Vorzüge, dass er bei einer sehr einfachen durch jeden Spengler darzustellenden Form, bei jedem Umkehren keiner andern Handhabung bedarf, als dass man ein mehre Pfunde schweres Gewicht einen Fuss hoch hebt.

Die Zeichnungen, Fig. 10 und 11 Tafel II geben für sich schon die nöthige Auskunft zum Verständniss.

a ist das untere mit Wasser gefüllte Gefäss, welches in Fig. 11 um eine halbe Drehung verschieden gegen Fig. 10 allein dargestellt ist. In ihm ist die Röhre, durch welche das Gas eingesaugt wird, angebracht. Dieselbe hat ausser einem Hahne, der übrigens nur zum Reguliren der Stärke der Aspiration dient, und also auch principmässig wegbleiben könnte, wenn man das Ziehgewicht *g* veränderlich machen wollte.

Bei *b* (Fig. 11) ist eine durch einen Kork verschliessbare Oeffnung angebracht, damit man die Röhre leicht leer machen kann, wenn sie einmal durch die innere Oeffnung sich mit Wasser gefüllt haben sollte. Aeusserlich sind noch die Bügel bei *c* angebracht, in denen die Holzleisten stehen, welche die Rollen tragen.

Der eigentliche Gasbehälter *d*, unten offen, oben mit einem Wasserventile *e* versehen, wird durch das starke Gewicht *g* immer auf-

Digitized by Google

wärts gezogen, wodurch in seinem Innern eine Druckverminderung entsteht, vermöge deren die Aspiration Statt findet. Die gebogene Röhre *e e* ist zwei Zoll weit, um schnell die im Behälter enthaltene Luft entleeren zu können, wenn das Gewicht *g* gehoben wird, und nun der Behälter durch sein eignes Gewicht herabsinkt. Das oben auf dem Behälter befindliche Wasser schliesst das Wasserventil, dass beim Ansaugen hier keine Luft hinein kann.

Die in Fig. 11 *f*, durch einen Kork an den Hahn *h* befestigte kleine Flasche lässt Luft mit schwachem Druck hinein, aber keine hinaus.

An die Oeffnung *i* (Fig. 11) wird der Apparat angebunden, durch den hindurchgesaugt werden soll.

Hebt man das Gewicht *g* auf, so sinkt der Gasbehälter durch sein eigenes Gewicht und entleert seine Luft durch *e*, während nichts in den eigentlichen Apparat hinein kann, da an dieser Seite das Wasserventil der Flasche *f* geschlossen ist. Lässt man das Gewicht *g* wieder wirken, so steigt der Gasbehälter in die Höhe und saugt ein ihm gleiches Volum an. In der Flasche *f* (Fig. 11) sieht man an der Stärke der durchgehenden Blasen die Stärke des Stroms, den man durch den Hahn *h* regulirt. Der Apparat hat sich in der Anwendung sehr gut bewährt. (*Pogg. Annal. LIX. p.* 136—137.)

Einfache Abänderung von Gay-Lussac's Instrument zu Bestimmung des Drucks gemischter Gase und Dämpfe, von Mohr.

Folgendermaassen lässt sich das Gay-Lussac'sche Instrument blos aus Kork und Glasröhren herstellen:

Fig. 12 stellt den ganzen Apparat, Fig. 13 den Kork mit seinen beiden kleinen Röhren in beinahe natürlicher Grösse dar.

Die Hauptröhre *a* ist nach beliebigem Volum graduirt, und am offnen Ende rundlich angeschmolzen, damit sie den Kork nicht schneide. Dieser selbst muss von untadelhafter Güte sein, und mit starker Reibung in der Glasröhre festsitzen. Er hat drei Durchbohrungen, eine weitere für die umgebogene Quecksilberröhre, worin die Zunahme des Druckes gemessen wird, und zwei für die beiden andern Röhren, in Fig. 13 besonders dargestellt, von geringerem Durchmesser.

Diese beiden Röhrchen, oben und unten mit rund angeschmolzenen Rändern, haben folgende Construction. Die erste *b* dient zum Herauslassen des Quecksilbers. Ein Stück Stahldraht, oder von einer Stricknadel, wird durch einen dünnen Kork gesteckt, durchgeschoben, heiss mit Schellack bestrichen, und in den Kork festgekittet. Dieser Kork wird nun bis auf den Draht konisch zugeschnitten und gefeilt, so dass er auf dem Ende der Röhre *b* ein Ventil bildet. An sein unteres Ende wird ein Schellackknöpfchen angeschmolzen.

In die Röhre *c* wird ein ähnliches Drahtventilchen eingesetzt,

Digitized by Google

nur dass dieses am unteren Ende bei *e* noch einen mit sanfter Reibung schliessenden Kork trägt.

In diese Röhre kommt die verdampfende Flüssigkeit, Aether, Schwefelkohlenstoff, Weingeist u. s. w. Der obere Stopfen bei *c* ist auf den Draht festgekittet.

Beim Gebrauche wird nun also verfahren:

Man drehe den Kork in Fig. 13, worin denn auch die hier nicht gezeichnete lange Röhre steckt, verkehrt um, setze das Korkventil bei *d* fest in die Röhre *c*, schiebe den Kork bei *e* bis an das Schellackknöpfchen, und fülle nun die Röhre *c* mit der Flüssigkeit, worauf sie durch den aufzuschiebenden Kork *e* verschlossen wird.

Nun fülle man die Röhre *a* halb mit Quecksilber, setze den Kork mit den drei Röhren hinein und drehe das Ganze um. Nachdem man den Apparat in ein Stativ zwischen Korke eingeklemmt und senkrecht gestellt hat, lässt man entweder Quecksilber herauslaufen, indem man das Ventil *b* leise lüftet, oder giesst Quecksilber in die lange Röhre ein, bis innen und aussen gleicher Druck ist, d. h. bis das Quecksilber in der dicken und dünnen Röhre gleich hoch steht. Nun wird die Flüssigkeit dadurch hinzugelassen, dass man den Draht in *c* hinaufstösst; es öffnet sich alsdann die Röhre bei *d*, Quecksilber dringt hinein und die Flüssigkeit steigt hinauf. Bei *e* bleibt die Röhre geschlossen, weil der Draht mit Reibung hindurchgeht.

Der Druck in der Röhre *a* nimmt nun um die Spannung des Dampfes zu; giesst man Quecksilber in die lange Röhre, und zwängt Dampf und Gas auf das frühere Volum zusammen, so giebt der Niveauunterschied in beiden Röhren die Spannung des Dampfes allein. Lässt man nun durch das Ventil *b* so viel Quecksilber abfliessen, dass der innere Druck wieder gleich dem äusseren wird, so giebt die Volumzunahme in *a* die Expansion des Dampfes mit der Luft, zwischen welchen das bekannte Verhältniss Statt findet. (*Pogg. Ann. LIX. pag.* 137—139.)

Kleinere Mittheilungen.

Extr. Sennae liquidum n. Christison. 15 Pfd. *Senna Tennavella* werden durch Deplacement mit etwa dem vierfachen Gewichte Wasser extrahirt, die Lösung im Vacuum auf 10 Pfd. concentrirt, dann 6 Pfd. Theriac darin aufgelöst (den man vorher im Dampfbade fast zur Trockne gebracht hat) und 24 Unzen *Spir. Vini rectif.* zugesetzt und endlich durch den nöthigen Wasserzusatz das Ganze auf 240 Unzen Flüssigkeitsmaass gebracht, so dass also jede Unze dieses flüssigen Extracts auch einer Unze *Senna* entspricht. Dieses Extract, in der Gabe von 2 Drachmen für einen Erwachsenen angewendet, erzeugt nicht das geringste Schneiden, es schmeckt nach nichts als Theriac (*treacle*). (*Pharmaceutical Journ.* 1843. *Septr. pag.* 115.)

Ervalenta. Unter diesem Namen wird seit einiger Zeit von dem Hause Warton aus Nordafrika ein Mehl zu dem Preise von 13—16 Fr. der Centner

Digitized by Google

in den Handel gebracht, welches nach den Untersuchungen von Le Sant in Nantes wesentlich weiter Nichts ist, als Linsenmehl (von *Ervum Lens*, daher auch der Name). Durch ein Gemenge von 3 Th. Linsenmehl und 1 Th. Gerstenmehl lässt es sich vollkommen nachahmen. (*J. de méd. de Bordeaux* 1843. *Sept. p.* 577.)

Anzeiger.

Die Gebühren für die Zeile oder deren Raum sind 2 Ngr. — Alle angezeigten Bücher sind durch ***Leopold Voss*** in ***Leipzig*** zu beziehen.

Im Verlage von **Im. Tr. Wöller** in **Leipzig** erschien so eben und kann durch jede gute Buchhandlung des In- und Auslandes bezogen werden:

J. Dumas, Professor in Paris,

Versuch einer chemischen Statik

der organischen Wesen.

Zweite, mit den nöthigen Zahlenbelegen vermehrte Auflage.

Aus dem Franz. von Carl Vieweg. 8. broch. (136 S.) (12 gGr.) = 15 *Sgr.* oder Sgr. = 54 Xr. rhein.

Praktische Anweisung, **die in gerichtlichen Fällen vorkommenden chemischen Untersuchungen anzustellen.** Herausgegeben von Dr. O. B. Kühn, ordentl. Prof. der Chemie etc. Zweite Ausg. Mit einer lithograph. Tafel. gr. 8. broch. (18½ Bogen.) 1 Thlr. = 1 fl 48 kr. rhein.

Anleitung zu **qualitativen chemischen Untersuchungen.** Von Dr. O. B. Kühn, ordentl. Prof. der Chemie etc. *Zweite Ausgabe.* Mit einer lithogr. Tafel. gr. 8. (6½ Bogen.) broch. 12 gGr. = 15 *Sgr.* oder Sgr. = 54 Xr. rhein.

Chemie, Alchemie und Botanik

Lehr- und Lobgedicht.

Von

Carl Hentschel

Apotheker in Grossbodungen.

8. broch. 12 gGr. oder 54 kr.

In Commission bei G. A. Grau in Hof.

Ein Werkchen, das von den competentesten Kunstrichtern als ein höchst originelles und inhaltsreiches bezeichnet und bestens empfohlen wurde. Dasselbe dürfte besonders jüngern Pharmaceuten, Chemikern und Botanikern nicht nur eine höchst angenehme Lectüre, sondern auch manchen Stoff zur Nachforschung darbieten.

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Hirschfeld.**

(*Hierzu eine Steindrucktafel No. II.*)

Digitized by Google

REESE LIBRARY
OF THE
UNIVERSITY
OF
CALIFORNIA.

Digitized by Google

Pharmaceutisches Central Blatt.

18. Novbr. 1843. № 52.

Redaction: Dr. A. Weinlig.

INHALT. Gasbehälter und Gasmesser, von Mohr. — Ueber die Constitution der citronensaureu Salze, von W. Heldt. — Bemerkungen über das *Decoctum Zittmanni* und die Sarsaparille, von Dr. Th. Martius.

KL. MITTH. Wirkung der Blausäure auf Calomel und Sublimat. — *Medicina magnesiae.* — *Sparadrap opiatum.* — Löslichkeit der Harnsäure in Milchsäure. — *Cremor taraxaci.* — Ueber das Kupfer im normalen Organismus. — Optisches Verhalten der Alkaloide.

Gasbehälter und Gasmesser, von Mohr.

Der im Centralbl. 1841 Seite 308 beschriebene Gasbehälter von Deville erinnert an eine ähnliche, aber viel vollständigere Form des Apparates, deren sich der Verf. schon seit vielen Jahren zum Gasauffangen und besonders zum genauesten Messen bedient.

Zuerst wandte er die mit drei Hälsen versehene Woulf'sche Flasche an, von denen die Röhre des einen Halses bestimmt ist, das Gas hineinzuführen, die andere das verdrängte Wasser abzuführen. Der Unterschied von dem Deville'schen Gasbehälter bestand nur darin, dass die das Wasser abführende Röhre von Blei heberförmig vom inneren Boden der Flasche bis auf dieselbe Tiefe nach aussen ging, und an ihrem Ende mit einem ordinären messingenen Hahne versehen war (Fig. 14).

Diese Vorrichtung hatte den Vortheil, dass sie beständig zu allen Arten pneumatischer Versuche bereit war, und keine vorübergehende Veränderung bedurfte. Wurde zu dem oberen Hahne *a* Gas hineingelassen, so wurde der untere Hahn *b* so stark geöffnet, dass das ausfliessende Wasser gerade dem eindringenden Gase entsprach. Diess konnte man an dem Wasserstande der mittleren Röhre sehr scharf erkennen, denn lief zu viel Wasser bei *b* ab, so sank das Wasser in der mittleren Röhre unter das Niveau des Wassers in der Flasche, und umgekehrt.

Der Fehler dieser Construction bestand darin, dass der Gasbehälter einer beständigen Aufmerksamkeit bedurfte, damit bei zunehmen-

Digitized by Google

der Gasentwicklung weder der Druck zu hoch stiege, noch, bei abnehmender, atmosphärische Luft durch die mittlere Röhre eingeschlürft werden könnte.

M. versuchte demnach eine andere Construction, wobei das ausfliessende Wasser sich von selbst regulirte, welche in der folgenden Art vollkommen gelungen ist.

In eine Glasflasche mit einem Halse und von dickem Glase wird nahe am Boden seitlich ein etwa $^1/_2$ bis $^3/_4$ Zoll weites Loch hineingebohrt, wenn dieselbe nicht schon mit einem Tubulus versehen ist. In diese Oeffnung passt ein Kork durch starken Druck, der eine an beiden Enden offene Glasröhre enthält, wie sie aus Fig. 16 zu ersehen ist. Diese Glasröhre geht mit etwas Fett in dem Korke und ihr oberes Ausflussende lässt sich im Kreise leicht hoch und niedrig stellen, Fig. 15. Die Röhre muss sich im Korke drehen, aber nicht der Kork in der Röhre.

Die ganze Röhre ist in ihrem geraden Theile so lang als die Flasche hoch ist. Auf den Hals der Flasche passt ein doppelt durchbohrter Kork, in dem die Wasserzuleitungsröhre und die Gasröhre angebracht sind. Alles schliesst luftdicht.

Soll dieser Gasmesser gebraucht werden, so wird er zuerst mit einer Flüssigkeit gefüllt, indem man Wasser durch *d* eingiesst; die verdrängte Luft entweicht durch *e*.

Die Ausflussröhre *f* steht senkrecht, und der Gasbehälter ist gefüllt, wenn Wasser aus der Röhre *f* ausfliesst. Nun wird der Apparat, aus dem das Gas entwickelt und gemessen werden soll, bei *e* angebunden und das Ganze auf luftdichten Schluss probirt. Man drückt zu diesem Ende die Ausflussröhre bis auf die Hälfte der Höhe der Flasche hinab, wobei etwas Wasser ausfliesst, und zwar sowohl durch Ausdehnung der im Entwicklungsapparate enthaltenen Luft, als auch, weil das Wasser in der Röhre *d* immer die Höhe der Ausflussmündung der Röhre *f* annimmt, da beide denselben atmosphärischen Druck haben. Wenn der ganze Apparat luftdicht ist, so hört der Ausfluss des Wassers plötzlich auf; ist aber die geringste Undichtheit vorhanden, so stellt sich ein mehr oder minder starkes Fliessen oder Tröpfeln ein, was nicht aufhört.

Nun wird die Gasentwicklung vorgenommen, sei es durch Erhizzen oder Vermischen von Flüssigkeiten. Das verdrängte Wasser fliesst aus der Röhre *f* aus und wird sorgfältig aufgefangen. Von Zeit zu Zeit drückt man die Röhre *f* etwas tiefer, so dass die innere Spannung ziemlich nahe gleich der äusseren gehalten wird, wenn man die Ausflussöffnung auf dem Niveau des Wasserspiegels hält. Hoher Druck kann nicht entstehen, und Einschlürfen von Luft ist unmöglich. Wenn die Gasentwicklung beendigt ist, so könnte durch die Abkühlung des Apparates im Innern ein verminderter Druck entstehen; man wird alsdann von dem ausgeflossenen Wasser etwas in die Röhre *d* zurückgiessen, bis, bei vollkommen hergestellter Temperatur, die Ausflussöffnung von *f*, und der Wasserstand in *d* und in der Flasche ge-

Digitized by Google

nau eine Linie machen; das ausgeflossene Wasser giebt genau das Volum des entwickelten Gases, nach den gehörigen Correctionen der Wärme, Feuchtigkeit und des Barometers, wenn man erst die kleine Menge davon abgezogen hat, die aus der Röhre *d* herrührt. Zu diesem Ende verwahre man das von dieser Röhre abgeschnittene Ende, und fülle es aus dem ausgeflossenen Wasser so weit, als das Wasser überhaupt in der Flasche (oder Röhre *d*) gesunken ist. Die Röhre *f* bleibt vor und nach dem Versuche gleich voll. Es versteht sich von selbst, dass auch die Flasche nicht ganz voll zu sein braucht, wenn man Gase nur misst und nicht rein aufsammeln will.

Die Empfindlichkeit und Genauigkeit des Apparates ist ungemein gross. Wenn die Flasche Luft enthält und die Röhre *f* randvoll steht, so braucht man nur mit einem Finger die Flasche zu berühren, und es fliessen sogleich einige Tropfen Wasser aus. Die Schärfe der Spannungsmessung und also der Messung überhaupt, beruht auf dem Umstande, dass der Wasserstand in der Röhre *d* inmitten einer horizontalen Wasserfläche mit ausserordentlicher Schärfe erkannt und beliebig durch Senken der Röhre *f* oder durch Zurückgiessen von dem zuviel ausgeflossenen Wasser regulirt werden kann.

Zu genauen Messungen kann man das ausgeflossene Wasser in dem vorher abgewogenen Auffangungsgefässe nach Grammen auswägen und darnach das Volum in Kubikcentimetern bestimmen.

Als Flüssigkeit lässt sich natürlich auch Quecksilber anwenden, wobei dieser Apparat den Vortheil gewährt, dass man ein dem vorhandenen Quecksilber fast ganz gleiches Volum Gas messen kann, da hingegen bei den gewöhnlichen Quecksilberwannen das meiste Quecksilber in der Wanne selbst nutzlos verbleiben oder wenigstens darin sein muss, um die Cylinder gefüllt aufstellen zu können.

Als Flüssigkeiten, die wenig Gase absorbiren, kann man concentrirte Lösungen von Chlorcalcium, schwefelsaurer Bittererde oder Zinkoxyd, so wie Chlorzink anwenden. Indem man ihr specifisches Gewicht ermittelt und die ausgeflossene Menge der Flüssigkeit durch dasselbe dividirt, erhält man das Gewicht der Gramme Wasser oder der Kubikcentimeter in Volum.

Der Apparat ist zu einer grossen Anzahl von verschiedenartigen Versuchen zu gebrauchen, zum Beispiel zur Bestimmung des Volums von Sauerstoff, welches sich aus chlorsaurem Kali, Quecksilberoxyd, Bleihyperoxyd und ähnlichen Körpern entwickeln lässt. Man befestige nur die passenden Glühgefässe luftdicht an die Röhre *e* (Fig. 15) und bewirke die Zersetzung durch Hitze. Indem man zugleich den Gewichtsverlust des geglühten Apparates und das Volum des entwickelten Gases erhält, hat man alle Data zur Bestimmung des specifischen Gewichts des Gases selbst.

Bestimmung der Kohlensäure in festen Körpern und Mineralwässern. Man befestige den Apparat, Fig. 17 an die Röhre *e*. Die Glasröhre *g* enthält die gewogene Kohlensäureverbindung, und der Kautschukbeutel *g* enthält verdünnte Schwefelsäure. Wenn alles verschlossen ist, presse man die Schwefelsäure durch Druck des Kaut-

Digitized by Google

schukbeutels in die Röhre *g*, die man zuletzt auch erwärmen kann. Zur Bestimmung der Kohlensäure von Mineralwässern fällt man diese vollständig mit einer Auflösung von Chlorbaryum, die mit Ammoniak versetzt ist, und bringt den ausgewaschenen Niederschlag sammt Filtrum in die Röhre *g*. Man erhält das Volum des darin enthaltenen kohlensauren Gases als ausgeflossenes Wasser, demnach direct vergleichbar in Procenten mit dem Mineralwasser selbst. Zu diesen Versuchen eignet sich der Apparat ganz vortrefflich. Kocht man nun eine andere Portion des Mineralwassers an freier Luft oder im luftleeren Raume bis zur Zerstörung der Bicarbonate, fällt darauf mit Chlorbaryum oder Chlorcalcium, so giebt der Niederschlag, im Apparate behandelt, die gebundene Kohlensäure, welche von jener ganzen Summe abgezogen, die freie Kohlensäure als Rest lässt.

Bringt man an die Röhre *e* einen Hahn an, so hat man einen zu allen Versuchen brauchbaren Gasbehälter, der viel wohlfeiler und luftdichter ist als ein metallener. Man kann jede grosse einhalsige Flasche in dieser Art in einen Gasbehälter resp. Gasmesser verwandeln.

Drückt man die Röhre *f* ganz hinab, nachdem man *d* vorher verstopft hat, so ist der Apparat ein Aspirator nach Brunner's Methode; das durchgesaugte Gasvolum misst sich im ausgeflossenen W., nachdem man vorher durch Heben der Röhre *f* das Ausfliessen unterbrochen hat. Die Bestimmung der atmosphärischen Kohlensäure geschieht leicht in dieser Art nach Brunner's Vorgang; eben so kann man atmosphärische Luft durch Gartengrund, feuchte Holzsägespäne, venöses Blut ziehen, um die losgerissene oder gebildete Kohlensäure nachzuweisen. Man lässt die bereits durchgesaugte Luft, ehe sie in den Gasmesser tritt, vorher durch Kalkwasser, Barytwasser oder eine ähnliche passende Flüssigkeit circuliren. (*Pogg. Ann. LIX. pag.* 139—144.)

Ueber die Constitution der citronensauren Salze, von W. Heldt.

Die sich immer noch gegenüberstehenden verschiedenen Ansichten über die wahre Constitution der Citronensäure in ihren Salzen besonders bei höherer Temperatur, machten den Mangel einer vollständigen Untersuchung der citronensauren Salze, die nicht blos die Basen, sondern auch C und H genau bestimmt, doppelt fühlbar. Diesem Mangel suchte der Verf. durch folgende Arbeit abzuhelfen. Er ging bei Benennung der Salze von der Ansicht Liebig's aus, dass es folgende Formen der Citronensäure gebe:

Wasserfreie Säure $C_{12} H_{10} O_{11}$.

Bei 100° getrocknete Säure $C_{12} H_{10} O_{11} + 3 H_2O$.

Durch Abkühlung kryst. $= C_{12} H_{10} O_{11} + 4$ aq. (nach Berzelius) oder $C_{12} H_{10} O_{11}, 3 H_2O +$ aq.

Durch freiw. Verd. kryst. $C_{12} H_{10} O_{12}, 3 H_2O + 2$ aq.

wonach also die Citronensäure eine dreibasische Säure ist.

Digitized by Google

Dreibasisch citronensaures Kali wird durch freiwilliges Verdunsten einer mit kohlens. Kali neutralisirten Lösung von Citronensäure in sternförmig gruppirten, durchsichtigen, spiessigen, alkalisch schmeckenden, zerfliesslichen, in Alkohol unlöslichen Krystallen erhalten. Es besteht, lufttrocken und zwischen Fliesspapier gepresst (was auch mit allen nachfolgenden Salzen geschah) aus:

C	22,39	22,18	12 =	910,2	22,37
H	2,37	2,32	14 =	87,3	2,14
O			13 =	1300	31,98
KaO	43,35		3 =	1769,7	43,51
				4067,2	100,00

Hiernach muss das Salz 2 Atome Wasser = 5,5% enthalten. 2,089 auf 200° erhitzt, verloren 0,123 = 5,7% an Gewicht. Bei 230° betrug der Gewichtsverlust: 0,177 = 8,4%. Der Rechnung nach sind 3 At. Wasser = 8,2%. Das Salz war indessen theilweise zersetzt und hatte eine gelbbraune Farbe angenommen. Mit Wasser übergossen, erhitzte es sich stark und löste sich mit gelber Farbe, unter Abscheidung einer geringen Menge gelbbrauner Flocken auf. Beim Verdampfen krystallisirte das Salz unverändert wieder heraus.

Zweibasisch citronensaures Kali. Neutralisirt man eine gewogene Menge Citronensäure mit kohlensaurem Kali und setzt der Flüssigkeit halb so viel Citronensäure zu, als sie bereits enthält, so trocknet die Auflösung beim freiwilligen Verdampfen allmälig bis auf den letzten Tropfen ein, und man erhält eine amorphe Rinde am Boden des Gefässes, welche angenehm sauer schmeckt und sich gegen Weingeist wie das dreibasische Salz verhält. Das Salz besteht aus:

C	27,14	12 =	910,2	27,05
H	2,28	12 =	74,7	2,22
O		12 =	1200	35,67
KaO	34,98	2 =	1179,8	35,06
			3364,7	100,00

Einbasisch citronensaures Kali entsteht durch freiwilliges Verdunsten einer Auflösung des dreibasischen Salzes, der man genau so viel Citronensäure zugesetzt hat, als sie bereits enthält. Am Besten lässt man die Auflösung an einem warmen Orte bei etwa 40° verdampfen. Man erhält das Salz als ein Aggregat von ineinander gewachsenen, grossen, prismatischen Krystallen, es hat einen angenehm sauren Geschmack, ist vollkommen durchsichtig, etwas löslich in siedendem Weingeist, aus der Lösung beim Erkalten wieder herauskrystallisirend. An der Luft hält es sich unverändert. Es besteht aus:

C	27,33	27,02	12 =	910,2	27,27
H	4,22	4,17	22 =	137,2	4,11
O			17 =	1700	50,98%
KaO	17,43		1 =	589,9	17,67
				3337,3	100,00

Digitized by Google

Dieses Salz zeigt ein merkwürdiges Verhalten in der Wärme. Auf 100° erhitzt schmilzt es in seinem Krystallwasser und die zuletzt gummiartig werdende Flüssigkeit krystallisirt bis auf den letzten Tropfen zu einem Aggregat von concentrisch gruppirten, spiesigen Krystallen, welche nach der Formel $C_{12} H_{10} O_{11} KO\ 2 H_2O$ zusammengesetzt sind.

1,766 Grm. verloren bei 100° = 0,244 = 13,81%, der Rechnung nach betragen 4 Atome = 13,48%. Bei 150° wird das Salz zersetzt.

Dreibasisch citronensaures Natron. Beim freiwilligen Verdunsten seiner syrupdicken Auflösung an der Luft krystallisirt dieses Salz allmälig in grossen, durchsichtigen, in einander gewachsenen rhombischen Prismen, welche an der Luft schnell verwittern. In Alkohol ist es schwer löslich. Es besteht aus:

C	20,39	20,29	12 =	910,2	20,30
H	4,51	4,60	32 =	199,6	4,45
O			22 =	2200	49,08
NaO			3 =	1172,7	26,17
				4482,5	100,00

Bei 200° gaben 1,215 einen Verlust von 0,312 = 27,8%. Berechnet sind 11 At. aq. = 27,6%.

Zweibasisch citronensaures Natron. Darstellung, wie beim entsprechenden Kalisalze. Beim freiwilligen Verdunsten krystallisirt die zur Syrupsconsistenz concentrirte Lösung in sternförmig gruppirten, durchsichtigen, prismatischen Krystallen. Dieses Salz schmeckt angenehm sauer und ist in Weingeist beim Kochen löslich. Es wurde zur Entfernung einer Spur von beigemengter, freier Säure, mit Alkohol abgewaschen, und durch Pressen zwischen Fliesspapier getrocknet.

C	29,41	28,96	12 =	910,2	28,51
H	3,06	3,29	16 =	99,8	3,12
O			14 =	1400	43,88
NaO	24,14		2 =	781,8	24,49
				3191,8	100,00

Einbasisch citronensaures Natron wird wie das einbasische Kalisalz dargestellt. Lässt man die durch freiwilliges Verdunsten allmälig gummiartig werdende Flüssigkeit an einem warmen Orte eintrocknen, so krystallisirt dieselbe zu einem Aggregat von durchsichtigen, sternförmig gruppirten Spiessen, welche nach dem Abwaschen mit Weingeist lufttrocken analysirt wurden.

C	31,3	31,01	12 =	910,2	31,24
H	3,9	4,03	18 =	112,3	3,85
O			15 =	1500	51,50
NaO	13,42		1 =	390,9	13,41
				2913,4	100,00

Digitized by Google

Citronensaures Kalinatron. Sättigt man zweibasisch citronensaures Natron mit Kali und überlässt die Flüssigkeit der freiwilligen Verdunstung, so entstehen nach einiger Zeit zweierlei Krystallisationen, welche deutlich als dreibasisch citronensaures Kali und dreibasisches Natronsalz zu erkennen sind. Löst man die dreibasischen Salze beider Alkalien im Verhältnisse ihrer Atomgewichte in Wasser auf, so erhält man nach einigen Tagen sternförmige Gruppen von prismatischen, seidenglänzenden Krystallen, welche sich an der Luft unverändert erhalten. Zwischen Fliesspapier getrocknet, gaben sie:

C	21,77		24 =	1820,4	21,29
H	3,39	3,47	46 =	287,0	3,35
O			35 =	3500,0	40,94
Na O			3 =	1172,7	13,72
Ka O			3 =	1769,7	20,70
				8549,8	100,00

Bei 200° verlor das Salz 17,16—17,4 p. c. Wasser und bestand dann aus:

C	26,0	24 =	1820,4	25,6
H	1,9	20 =	124,8	1,9
O		22 =	2200,0	31,1
Na O	16,4	3 =	1172,7	16,5
Ka O	24,8	3 =	1769,7	24,9
			7087,6	100,00

13 At. Wasser betragen 17,5 p. c. des lufttrocknen Salzes.

Citronensaures Ammoniak. Die Darstellung eines dreibasischen Salzes gelang nicht. Uebersättigt man eine Auflösung von Citronensäure mit Ammoniak, so entweicht beim Verdampfen eine gewisse Menge Ammoniak und es schiesst das zweibasische Salz an. Eine siedende Auflösung von Citronensäure in Weingeist, mit Ammoniak neutralisirt, trübt sich beim Erkalten und scheidet das Salz in ölartigen Tropfen aus, welche auch bei längerem Stehen keine Krystalle bilden. Durch Verdampfen seiner Lösung erhält man das Salz in 2 verschiedenen Krystallformen. Aus einer stark concentrirten Lösung bildeten sich schon nach einigen Stunden rhomboidische, mit einander verwachsene Prismen; beim freiwilligen Verdunsten in der Winterkälte schied sich das Salz am Boden des Gefässes als ein Ring von vereinigten klinorhombischen Prismen, mit rectangulärer Seitenfläche und hinterm Hemidoma aus. Beiderlei Krystalle werden leicht an der Luft feucht und lösen sich in siedendem Weingeiste auf, beim Erkalten als ölartige Tropfen sich abscheidend. Ihr Geschmack ist angenehm sauer, hintennach kühlend bitter. Zwischen Fliesspapier durch Pressen getrocknet, gaben sie:

C	32,01	32,50	12 =	910,248	32,06
H	6,20	6,28	28 =	174,71	6,15

Digitized by Google

N			4 =	354,08	12,49
O	12,40		4 =	1400	49,30
				2839,03	100,00

Beide Salze verlieren bei 100° nichts an Gewicht.

Die Darstellung eines einbasischen Salzes gelang nicht. Die syrupdicke Flüssigkeit erstarrte zuletzt zu einem Aggregat von sternförmigen Krystallgruppen, worin stets variable Mengen von Ammoniak gefunden wurden.

Citronensaures Kaliammoniak. Uebersättigt man eine Auflösung von zweibasisch citronensaurem Kali mit Aetzammoniak, so erhält man beim freiwilligen Verdunsten der Flüssigkeit concentrisch an einander gereihte, prismatische, durchsichtige Krystalle, welche in Berührung mit der Luft sehr schnell zerfliessen. Nach dem Abspülen der Mutterlauge wurden die Krystalle zwischen Fliesspapier in einer durch concentrirte Schwefelsäure vollkommen von Feuchtigkeit befreiten Luft getrocknet, hierauf in einem etwas warmen Mörser zerrieben, und nochmals zwischen Fliesspapier gepresst. Sie enthielten:

C	26,10	27,10	24 =	1820,49	27,24
H	3,65		38 =	237,11	3,54
N			4 =	354,06	5,30
O			25 =	2500	37,44
KO	26,61	26,58	3 =	1769,7	26,48
				6681,35	100,00

Hiernach ist das Salz eine Verbindung von wasserfreiem dreibasisch citronensaurem Kali mit dem zweibasischen Ammoniaksalz.

Citronensaures Natronammoniak bildet eine undeutlich krystallisirte Kruste, von unbestimmter Zusammensetzung.

Dreibasischer citronensaurer Baryt. Tropft man zu einer Auflösung von citronensaurem Natron eine Lösung von Chlorbaryum, so löst sich der anfänglich sich bildende Niederschlag wieder auf. Bei einem gewissen Zeitpunkte indessen, wenn die Flüssigkeit mit citronensaurem Baryt völlig gesättigt ist, erstarrt plötzlich die Lösung während des Umrührens zu einem voluminösen, gallartartigen Brei, welcher in der Wärme nicht krystallinisch wird und durch Waschen und mit Wasser nur schwierig von dem mit niedergerissenen Fällungsmittel zu trennen ist. Beim Kochen der klaren Auflösung des citronensauren Baryts in citronensaurem Natron wird sogleich die ganze Menge des in der Form eines Doppelsalzes in der Flüssigkeit gelösten citronensauren Baryts abgeschieden. Die auf diese Weise abgeschiedenen Niederschläge lösen sich nicht mehr in citronensaurem Natron auf.

Das Salz ist in Wasser schwerlöslich, in kaltem Wasser leichter als in warmem und setzt sich nach einiger Zeit wieder aus der Lösung ab. Von Essigsäure und verdünnten Mineralsäuren wird der citronensaure Baryt leicht aufgenommen, und bei Zusatz von Ammo-

Digitized by Google

niak in der Kälte nicht gefällt. Beim Kochen fällt das Salz unverändert heraus. Barytwasser giebt beim Zusatz von Citronensäure sogleich einen flockigen Niederschlag, der beim Erwärmen etwas krystallinisch wird. Zur Analyse wurde das Salz über Schwefelsäure getrocknet.

C	15,63	15,98	12 =	910,2	15,88
H	2,82	2,81	24 =	149,7	2,61
O			18 =	1800	31,42
BaO			3 =	2870,3	50,09
				5730,2	100,00

Auf 200° erwärmt, gaben 1,9592 = 0,269 Verlust = 13,7%. Der Rechnung nach betragen 7 At. Wasser = 13,5%.

2½ basisches Barytsalz. Digerirt man dreibasisch citronensauren Baryt mit weniger Citronensäure, als zu seiner vollständigen Auflösung erforderlich ist, so erhält man beim Abdampfen der wässerigen Lösung ein weisses, krystallinisches Pulver von ganz neutralem Geschmack, welches durch Abwaschen mit Weingeist von der anhängenden freien Säure befreit werden kann. Dasselbe Salz wird erhalten, wenn man eine siedendheisse Auflösung von Chlorbaryum und freier Citronensäure mit einer heissen Auflösung von citronensaurem Natron so lange versetzt, als der entstandene Niederschlag wieder aufgelöst wird. Durch Abdampfen der Flüssigkeit setzt sich das Salz krystallinisch ab (Berzelius). Die nachfolgenden Analysen beweisen die Identität der nach diesen 2 Methoden dargestellten Salze:

C	18,62	18,48	12 =	910,2	18,52
H	2,43	2,36	18 =	112,4	2,29
O			15 =	1500	30,52
BaO			2½ =	2392,2	48,67
				4914,8	100,00

Dieses Salz kann als ein Doppelsalz von dreibasischem und zweibasischem citronensauren Baryt angesehen werden.

Bei 100° verliert es noch nicht 1 Atom Wasser. Auf 160° erwärmt gaben 1,189 Grm. = 0,092 Verlust = 7,75%. Der Rechnung nach sind 7 At. = 8,01%. Bei 190° wird das Salz zersetzt.

Einbasisch citronensaurer Baryt. Beim freiwilligen Verdampfen der zur Syrupconsistenz concentrirten Lösung erhält man eine dicke, gummiartige Masse, in welcher sich Krystallisationspunkte bilden, welche von der Mutterlauge nicht zu trennen sind, ohne selbst wieder mitgelöst zu werden.

Dreibasisch citronensaurer Kalk. Beim allmäligen Zutropfen einer Auflösung von Chlorcalcium zu einer Lösung von citronensaurem Natron treten dieselben Erscheinungen ein, wie beim Barytsalz. Der citronensaure Kalk ist in kochendem Wasser schwerer löslich als in kaltem, daher eine Lösung desselben in Wasser beim Kochen getrübt wird. Bringt man nicht allzuconcentrirte Auflösungen

Digitized by Google

von Kalkwasser und Citronensäure zusammen, so entsteht in der Kälte kein Niederschlag, beim Kochen wird das Salz krystallinisch abgeschieden. Beim Erkalten löst sich ein Theil davon wieder auf. Von Essigsäure und verdünnten Mineralsäuren wird die Verbindung leicht aufgenommen und beim Zusatze von Ammoniak nicht gefällt. Beim Kochen scheidet sich die ganze Menge des in dem gebildeten Ammoniaksalze gelösten Kalksalzes ab. Das Salz besteht aus:

C	25,24	25,19	12 =	910,2	25,35
H	3,22	3,28	18 =	112,3	3,12
O			15 =	1500,0	41,83
CaO			3 =	1068,0	29,7
				3590,5	100,00

Hiernach enthält das Salz 4 Atome Wasser = 12,52%. Auf 200° erwärmt, gaben 1,3304 = 0,168, Verlust = 12,62%.

Man hat in der qualitativen Analyse auf das Verhalten der Citronensäure gegen eine mit Ammoniak übersättigte Auflösung von Chlorcalcium in der Wärme ein Verfahren begründet, die Citronensäure von den übrigen organischen Säuren zu unterscheiden. Das beim Kochen der klaren Auflösung in reichlicher Menge sich absetzende Salz wurde bisher für eine basische Verbindung gehalten; es enthält aber 25,08 C und 3,30 H; ist also das obige Salz.

Zweibasisch citronensaurer Kalk. Citronensaurer Kalk wird von Citronensäure in der Wärme leicht aufgenommen. Beim Abdampfen der Auflösung scheidet sich das zweibasische Salz in blättrigen, glänzenden Krystallen aus, welche nach dem Abwaschen mit Weingeist ganz neutralen Geschmack besitzen und nach Berzelius beim Waschen mit Wasser Säure verlieren, wobei sie eine ähnliche Zusammensetzung wie das $2^1/_2$ basische Barytsalz annehmen. Das zwischen Fliesspapier gepresste Salz gab:

C	29,10	12 =	910,2	29,16
H	3,35	16 =	99,8	3,20
O		14 =	1400	44,84
CaO	22,54	2 =	712	22,80
			3122,0	100,00

Auf 150° erhitzt, verloren 1,010 = 0,074 = 7,3%. Der Rechnung nach betragen 2 Atome = 7,2%.

(Fortsetzung folgt.)

Bemerkungen über das *Decoctum Zittmanni* und die Sarsaparille, von Dr. Th. Martius.

Bekanntlich ergiebt sich aus den Versuchen von Henry, Chelius, Catel, Wittstock, Simon, Wiggers, Lotz und Herberger, dass Quecksilber im Zittmannschen Decocte vorhanden ist, und zwar zum

Digitized by Google

Theil als metallisches (aufgelöster Dampf); zum andern Theil mag es durch die Einwirkung des Wassers auf Calomel erst als Sublimat in Auflösung gegangen sein, ist aber wohl kaum als solcher darin dauernd vorhanden, weil der Sublimat durch die Einwirkung der Pflanzensubstanzen theils wieder zu Calomel (welches in fein zertheilter Gestalt suspendirt bleibt) reducirt, theils wohl auch in andere Quecksilbersalze verwandelt werden muss; auch der Alaun kann dabei thätig sein. Keiner der angestellten Versuche entscheidet jedoch schlagend darüber, in welcher Gestalt dieser Theil des Quecksilbers in der Flüssigkeit vorhanden sei. Dass eine feine Suspension von Calomel und Zinnober Statt finden könne, scheint bis jetzt noch Niemand angenommen zu haben. In dieser Beziehung nun, so wie rücksichtlich der andern bei der Bereitung des Decocts vorkommenden und gewiss auf die Constitution des Decocts einflussreichen Umstände, äussert sich Martius folgendergestalt:

Ich mache zuerst auf den Umstand aufmerksam, dass nach der Originalvorschrift die beiden Quecksilberverbindungen: „*in nodulum ligatis*“ bei der Auskochung zugesetzt werden sollen. Allein dass dieselben vorher zu mischen seien, wird nicht gesagt. Dagegen ist in der Badner Pharmakopöe angegeben, dass der Alaunzucker und das Calomelpulver mit dem präparirten Zinnober eingebunden, mit gekocht werde. Dass die Pulver vorher mit einander zu mischen seien, ist nicht angegeben. Allein das gemeinschaftliche Einbinden scheint doch dafür zu sprechen, dass die Herausgeber jenes Apothekerbuches eine Reaction des Alauns auf die Quecksilberverbindungen annehmen. Zugleich ist jedoch verfügt, dass die Abkochung von dem gebildeten Bodensatze abzugiessen sei!!

Ueberhaupt finden ausser diesen Abweichungen noch viele andere bei der Bereitung dieses Decoctes Statt, die sich jeder Apotheker nach Gutdünken erlaubt, ohne dass er sich dadurch einen Vorwurf auflade. Dieser Umstand hat mich veranlasst, den verstorbenen Professor Jaeger, unter Anderm auf folgende Punkte aufmerksam zu machen.

Es sei z. B. nicht angegeben, ob der Zinnober präparirt oder ganz bei der Auskochung zugesetzt werden solle: da es blos heisst: *Cinnabaris Antimonii*, aber nicht *Cinnabaris Antimonii praeparata*. Ich bemerkte ihm, dass es nicht gleichgültig sei, ob die zwei Quecksilberverbindungen mit einander gemischt würden oder nicht. Es sei zu beachten, ob feine oder grobe, neue oder alte Leinwand zum Einbinden der Quecksilberverbindungen verwendet werde. Es sei nicht gleichgültig, ob während der Bereitung viel oder wenig gerührt werde. Zu beherzigen sei auch, ob bei dem Coliren ein enges oder weites wollenes Colatorium benutzt werde, so wie auch die Zeit grossen Einfluss auf die Wirksamkeit des Zittmann'schen Decoctes haben müsse, in welcher es nach geschehener Verfertigung in die Flaschen gefüllt werde. Ja es sei selbst möglich, dass, wenn das Decoct vor dem Einfüllen in die Flaschen nicht tüchtig gemischt werde, unter den zuerst und zuletzt eingefüllten Flaschen eine Diffe-

Digitized by Google

renz in Betreff der beigemischten (suspendirten) Quecksilberverbindungen Statt finden könne. Ferner dürfe nicht ausser Acht gelassen werden, wie selbst die Gefässe, in denen die Abkochung bewerkstelligt werde, ihren Einfluss auf das Präparat äussern dürften.

Alle diese Fragen waren Gegenstand vielfacher Versuche, und ich bedaure es, die Resultate nicht mittheilen zu können, da ich die desfallsigen Notizen und Beobachtungen stets nach vollendetem Versuche meinem verstorbenen Freunde einhändigte. Nur so viel ist mir bekannt, dass, als die vorgeschriebene Menge Calomel und Zinnober ungemischt in neue, sehr feine Leinwand eingebunden, unter stetigem Umrühren mitgekocht wurde, eine Gewichtsabnahme von etwa einer Drachme Statt fand. Das Decoct am andern Tage, also nach etwa 14 Stunden Ruhe, möglichst vorsichtig von dem Bodensatze abgegossen, gut gemischt und in Flaschen gefüllt, bewirkte bei dem Patienten heftige Salivation. Bei einem andern Versuche wurde der Calomel mit dem Zinnober innig gemischt, in feine, jedoch alte Leinwand eingebunden, und genau wie angegeben verfahren. Der Rückstand in dem Beutelchen betrug nur etwa anderthalb Drachmen, so dass also drei und eine halbe Drachme der gemischten Quecksilberverbindungen in dem Decocte befindlich sein mussten, und in dem Bodensatze, der in diesem Falle schmutzig röthlichbraun erschien, konnte man den Zinnober recht gut erkennen. Der Patient führte beim Gebrauche stark ab, ohne jedoch zu saliviren.

Gesprächsweise habe ich diese Beobachtungen dem derzeitigen Herrn Professor Dr. Heyfelder mitgetheilt, der mich in Bezug der Löslichkeit des Calomels darauf aufmerksam machte, ob denn unsere Versuche auch mit ganzem Calomel und dergleichen Zinnober angestellt worden wären? Da diess der Fall nicht war, so gab er mir den Auftrag, den Versuch anzustellen.

Demzufolge wurde eine halbe Unze Calomel und eine Drachme sublimirter Zinnober im zerstückten Zustande nicht weniger als neun ein halbmal bei Anfertigung des Zittmann'schen Decoctes verwendet. Angenommen, dass bei jeder Abkochung 32 *ℳ.* Wasser über den beiden Quecksilberverbindungen eingekocht wurden; so macht diess nicht weniger als dreihundert und ein Pfund. Allein bei einer angestellten Wägung ergab sich, dass weder der Calomel, noch der Zinnober etwas von seinem Gewichte verloren hatte.

Anführen muss ich, dass die Abkochung stets in einem geräumigen blanken kupfernen Kessel über raschem Feuer erfolgte. Es geschah diess in Folge einer frühern Besprechung mit Herrn Professor Jaeger, der mich darauf aufmerksam machte, dass in Frankreich u. A. auch der *Syrupus Laffecteur* nach der Urvorschrift in Kupfer gekocht werden müsse. Eben so ist es nicht wohl möglich, eine solche Masse von Flüssigkeit, wie sie zu 16 Flaschen des Zittmann'schen Decocts gehört, in Glas oder Porcellan zu behandeln. Jedoch bemerke ich noch, dass das zur Abkochung benutzte Wasser wenig kohlensauren Kalk, eine Spur Gyps und etwas salzsauren Kalk und dergleichen Magnesia enthielt, und dass sowohl die starke, wie die

Digitized by Google

schwache Abkochung auf acht Weinflaschen eingekocht wurden. Die Bestimmung der Flüssigkeitsmenge erleichterten wir uns dadurch, dass wir einen irdenen Topf genau abgemessen hatten, der gerade 19 medicinische Pfund Flüssigkeit enthielt, die 8 Flaschen zu 28 Unzen im Durchschnitt gerechnet, entsprechen. Denn auch in dieser Beziehung finden verschiedene Angaben Statt. Nach der Urvorschrift sollen die auszuziehenden Substanzen mit 48 Pfund Wasser auf 16 *ℳ.* eingekocht werden, wodurch also, in 8 Theile getheilt, 24 Unzen auf die Flasche kommen. Die preussische und badner Pharmakopöe lassen mit 72 *ℳ.* Wasser auf 36 *ℳ.* einkochen, und in 8 Flaschen getheilt giebt diess auf die Portion 54 Unzen Flüssigkeit. Zwar bestimmt keine der verschiedenen Vorschriften, in wie viel Theile das erhaltene Decoct getheilt werden solle, allein allgemein nimmt man an, dass das ganze Zittmann'sche Decoct aus 8 Weinflaschen starker und der gleichen Menge schwacher Abkochung besteht.

Ich glaube darauf aufmerksam machen zu müssen, dass der Grund dieser abweichenden Resultate in den verschiedenen Sarsaparillsorten, die zur Bereitung benutzt werden, zu suchen sei. In Italien liebt man die sogenannte Para-Sarsaparille. Man sucht die dicken Wurzeln heraus und verkauft das Pfund bis zu 10, ja 14 fl. In England wird die rothe Jamaika-Sarsaparille benutzt, und bei uns findet man Para, -Honduras-Vera-, cruz- und neuerlichst auch die sogenannte Tampico- (ich meine die helle) Sarsaparille.

Es drängen sich hier die Fragen auf: Was wirkt in der Sarsaparille? Welche soll in den Apotheken vorräthig gehalten werden? Welches ist die heilkräftigste Sorte? Zu dem genannten Versuche wurde eine ganz gesunde, kräftige Honduras-Sarsaparille, die ich für die heilkräftigste halte, verwendet. Ich kaufe sie jedoch nicht im gebundenen Zustande, sondern als sogenannte lose Sarsaparille. Dass diess nicht gewinnhaft sei, gestehe ich gern, da man immer beim Schneiden einen nicht unbeträchtlichen Verlust an Abfall, Stengeln und Wurzelköpfen erleidet. Allein ich glaube, dass diese Sorte die heilkräftigste ist, und erinnere nur an den eigenthümlich kratzenden Geschmack, den sie in so hohem Grade besitzt. Gegen die sogenannte gebundene Sarsaparille bin ich aus dem Grunde, weil, um dieses Geschäft zu erleichtern, die trocknen Wurzeln in Wasser förmlich eingeweicht werden, wodurch, wenn es nicht mit der nöthigen Vorsicht geschieht, nicht allein theilweise die löslichen Theile ausgezogen werden können, sondern es ist auch denkbar, dass, wenn nachher das Trocknen nicht anhaltend und mit Sorgfalt geschieht, eine Gährung in den feuchten Wurzeln entsteht, welche nachtheilig auf die Heilkraft wirken muss. Eben so schreibe ich diesem Verfahren die Verschiedenartigkeit der Farbe an, welche wir an den Sarsaparillwurzeln bemerken. Was die Wirksamkeit des nach oben beschriebener Art bereiteten Decocts anbelangt, so habe ich darüber kein Urtheil. Allein nach Mittheilung des Herrn Professor Heyfelder soll sie sehr kräftig gewesen sein.

Daraus geht nun hervor, dass die beiden Quecksilberverbindun-

Digitized by Google

gen keinen Antheil an der Heilkraft des ZITTMANN'schen Decocts haben. (*Heidelb. medicin. Annalen Bd. IX. S.* 419—429.)

Kleinere Mittheilungen.

Wirkung der Blausäure auf Calomel und Sublimat. Uebergiesst man nach MIALHE Calomel mit Blausäure, so entsteht zuerst Quecksilbercyanid, Salzsäure und metall. Quecksilber; bei längerer Berührung wirkt aber die Salzsäure z. Th. wieder auf das Quecksilber und Cyanquecksilber ein und man erhält endlich ein Gemenge von Cyanquecksilber, Sublimat, Salzsäure, Blausäure und metall. Quecksilber; als Nebenproducte treten etwas Ammoniak und Ameisensäure auf. Aether zieht leicht Blausäure und Sublimat aus und lässt das Cyanquecksilber zurück. Ganz analoge Zersetzungen erfahren andere Quecksilberoxydulsalze durch Blausäure und alkalische Cyanüre. Aber auch der Sublimat wird durch Blausäure z. Th. in Cyanquecksilber verwandelt. — Dieser Bildung von Cyanquecksilber schreibt es MIALHE zu, wenn neuerdings öfters durch Mixturen, welche gleichzeitig Calomel und *Aq. Laurocerasi* enthielten, Vergiftungszufälle entstanden sind. (*Bullet. de therap.* 1843. *Févr. p.* 116—125.)

Medicina magnesiae. Unter dem Namen der *médecine de magnesie* wird auf Guadeloupe und überhaupt in Westindien nach CAPITAINE sehr häufig die *Magnesia usta* in der Gabe von 8 Gr. mit Zucker und Wasser oder Syrup vermischt angewendet. Der Zucker ist wesentlich dabei, vielleicht wirkt er, im Magen in Milchsäure verwandelt, auf die Magnesia und löst sie auf, wodurch sie zu einem sehr schätzbaren *purgans* wird. MIALHE empfiehlt diese Mischung so zu bereiten, dass man 8 Grm. *Magnesia usta* mit etwas Syrup zusammenreibt, dann mit so viel Syrup vermischt, dass der consumirte Syrup im Ganzen 80 Grm. beträgt, und endlich 20 Gr. *Aq. flor. naphae* zusetzt. Diese Dosis wird auf einmal genommen. (*Bullet. de therap.* 1843. *Aout. p.* 134.)

Sparadrap opiatum. SCHAEUFFELE empfiehlt folgendes Präparat zu äusserer Anwendung des Opiums, welches einestheils eben so wirksam sein soll, als die gewöhnlichen opiumhaltigen Pflaster, anderntheils aber mit dem sogenannten englischen Pflaster alle Bequemlichkeit der Anwendung theilt. Auf dem wie gewöhnlich ausgespannten dichten und schwarzen Taffet werden mit einem Pinsel drei Lagen *Extractum opii gummosum* d. h. eine mit *G. arab.* bis zur dicken Syrupsconsistens verdickte wässerige Lösung von Opiumextract aufgetragen, und nach dem Trocknen der Taffet an trocknen Orten aufbewahrt. Auch für die äussere Anwendung anderer Narcotica würde diess vielleicht eine zweckmässige Form sein. (*J. de med. de Bord.* 1843. *Sept. p.* 577.)

Löslichkeit der Harnsäure in Milchsäure. CHALLIER hat gefunden, dass Milchsäure auch ein sehr gutes Lösungsmittel für Harnsäure ist. Da er nun auch die Milchsäure im Urin beobachtet hat, so ist ihm diess ein neuer Beitrag für die wichtige Rolle, welche die Milchsäure, die ja auch ein bekanntes Lösungsmittel für phosphors. und oxals. Kalk ist, bei der Bildung der Harnsteine spielt. (*Dubl. med. press. No. CCXLV.*)

Digitized by Google

Cremor taraxaci. In England, wo man das *Extr. tarax.* ziemlich allgemein für specifisch wirkend in Leberleiden hält, werden grosse Quantitäten dieses Extracts consumirt, und da macht es sich dann besonders fühlbar, dass das meiste durch nachlässige Bereitung und Aufbewahrung verdorben und unwirksam, das wenige vollkommen gute Extract aber ziemlich theuer ist. COLLIER empfiehlt nun die frische *Rad. taraxaci* (*dandelion root*) zu reinigen, in Scheiben zu schneiden, mit etwas *Spiritus juniperi* zu besprengen und stark auszupressen. Man erhalte so einen Saft, den er *Cream of taraxacum* nennt, welcher sich in Flaschen vortrefflich hält und nun verdünnt oder unverdünnt löffelweise genommen oder auch Mixturen zugesetzt werden kann. Dieser *Cremor taraxaci* ist also weiter nichts als ein etwas spirituöser und dadurch haltbarer ausgepresster Pflanzensaft. (*The Lancet* 1842—43. *Vol. II. p.* 876.)

Ueber das Kupfer im normalen Organismus hat sich wieder ein Streit erhoben. DANGER und FLANDIN leugnen das Vorkommen sogenannten normalen Kupfers (eben so wie des Bleis, Arseniks und Antimons) im menschlichen Körper, schon aus dem Grunde, weil ein Gift nie normaler Bestandtheil des Organismus sein könne. Dagegen hat ORFILA bemerkt, dass dieser theoretische Grund nicht Stich halte, weil ja unzweifelhaft Phosphor in der Gehirnsubstanz, freies Natron in der Galle vorkomme. BARSE hat in zwei Cadavern wieder Blei und Kupfer gefunden, letzteres auch metallisch dargestellt; er bediente sich der Verkohlung der Lebersubstanz durch Schwefelsäure und Einäscherung der Kohle. ROSSIGNON will ohne Ausnahme im Blute und der Muskelsubstanz Kupfer gefunden haben. Er fand in der Knochengallerte des Hospitals St. Louis 0,03 p. c. Kupfer, im gekochten Sauerklee 2 p. c. oxals. Kupfer, in der Kohle der Chokolade 0,05—0,07 p. c., in der Kohle des Brodes 0,05—0,08 pro Mille Kupfer, desgleichen deutliche Spuren im Kaffee, der Cichorienwurzel, dem Krapp. Auch Zucker aller Arten soll eine kupferhaltige Kohle geben und beim Stärkezucker dieser Gehalt bis 4 p. c. der Kohle steigen. — DANGER und FLANDIN wollen zu der Ueberzeugung gelangt sein, dass Kupfer vom Organismus nie durch den Urin, sondern durch die Secretion der Bronchien und der Speicheldrüsen eliminirt werde, und sich daher, weil diese Excremente verschluckt zu werden pflegen, in den Excrementen des Darmkanals wiederfinde. Das resorbirte Kupfer lässt sich am deutlichsten in der Leber nachweisen. (*Annal. d'Hygiène. XXX. p.* 449—454.)

Optisches Verhalten der Alkaloide: BOUCHARDAT hat gefunden, dass Morphin, Brucin, Strychnin, Narkotin, Chinin, sämmtlich die Polarisationsebene nach Links drehen, am bedeutendsten Narkotin und Strychnin. Dieses Vermögen wird beim Morphin durch die Verbindung mit Säuren gar nicht verändert, beim Chinin stark vermehrt, bei Strychnin und Brucin geschwächt, bei Narkotin sogar in eine Drehung nach Rechts verwandelt. Sättigt man die Säure durch Ammoniak, so kehrt bei Allen das ursprüngliche Vermögen zurück, nur das Narkotin hat jedes Drehungsvermögen eingebüsst. — Cinchonin allein dreht die Polarisationsebene nach Rechts, Säuren vermindern dieses Vermögen, Sättigung durch Ammoniak scheint es wiederherzustellen. — Piperin wirkt gar nicht auf das polarisirte Licht, auch Harnstoff nicht. (*l'Institut No.* 511.)

Digitized by Google

Anzeiger.

Die Gebühren für die Zeile oder deren Raum sind 2 Ngr. — Alle angezeigten Bücher sind durch **Leopold Voss** in **Leipzig** zu beziehen.

Verzeichniss

der neuesten chemischen und pharmaceutischen

Geräthschaften

mit Abbildungen,

welche in der Arznei-Waaren-Handlung

von

Wenzel Batka in Prag

zu haben sind.

gr. 8. geh. 6 gGr. (7½ Ngl.)

Es ist der Nummer 32 des pharmaceutischen Centralblattes ein (unvollkommener) Probedruck beigelegt worden, und ergeht an das betreffende Publicum höfliche Einladung, dem Unterzeichneten den Bedarf durch die zunächst gelegene Buchhandlung wissen zu lassen.

Joh. Ambr. Barth in Leipzig.

Neue Schriften für Apotheker.

Artus, Dr., W., (Prof. zu Jena) **allgemeine pharmaceutische Zeitschrift** oder das Neueste und Wissenswürdigste aus der Pharmacie und prakt. Chemie. 1s und 2s Heft. Geheftet à ¾ Rthlr. oder 1 fl. 21 kr. (Der Hamburger Corresp. 1843, Nr. 57. 187. — Buchner's Repertorium 29. Bd., 3s. St. — die Berl. literär. Zeitung 1843, Nr. 59, spenden dieser Zeitschrift das grösste Lob und stimmen darin überein, dass sie für praktische Apotheker und für den eigentlichen pharmaceutischen Geschäftsbetrieb von der grössten Wichtigkeit sei.)

Dessen Repetitorium und Examinatorium über die pharmaceutische Chemie für Apotheker und Aerzte, die sich zum Staatsexamen vorbereiten. 1 Rthlr. oder 1 fl. 48 kr. (Wird sehr belobt in Vogel's pharmaceut. Notizen, 1842. Nr. 2.)

Dessen Repetitorium und Examinatorium über die pharmaceutische Waarenkunde des Pflanzen-, Thier- und Mineralreichs. 1¾ Rthlr., oder 3 fl. 9 kr. (In der polytechnischen Zeitg. des grössten Beifalls gewürdigt.)

(In allen Buchhandlungen zu haben.)

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Hirschfeld.**

Digitized by Google

Pharmaceutisches

Central Blatt.

22. Novbr. 1843. № 53.

Redaction: Dr. A. Weinlig.

INHALT. Ueber die Constitution der Citronensäure und ihrer Salze, von W. Heldt. (Fortsetzung.) — Ueber die Bereitung der Syrupe mit sauren Fruchtsäften, von Leroy. — Ueber die Anwendung des fein zertheilten metallischen Eisens und des frisch gefällten Schwefeleisens als Gegengift gegen Vergiftungen mit löslichen Quecksilber-, Kupfer- und Bleisalzen, von Bouchardat und Sandras. — Ueber Darstellung des Santonins und seine Anwendung als Wurmmittel, von Callond. — Bereitung des Jodkaliums, von L. Freundt. — Notizen über algiersches und bengalisches Opium.

KL. MITTH. Darstellung des Salpeteräthers. — Bereitung des Leberthrans, nach Donovan. — Rochenleberthran. — Weisser Leberthran. — Jodgehalt des Leberthrans. — *Scopolina atropoides.* — Einschmelzen des Höllensteins in die Aeizmittelträger.

Ueber die Constitution der Citronensäure und ihrer Salze, von W. Heldt. (Fortsetzung und Schluss.)

Dreibasisch citronensaurer Strontian. Eine Auflösung von essigsaurem Strontian bringt mit Citronensäure und citronensauren Alkalien sogleich einen weissen, voluminösen Niederschlag von dreibasischem Salze hervor, welcher in der Wärme nicht krystallinisch wird. Das Salz wird nur theilweise von Essigsäure, leichter und vollkommen von verdünnten Mineralsäuren aufgenommen, aus welchen Lösungen es durch Ammoniak nicht gefällt wird. Beim Kochen wird das aufgelöste Salz wieder abgeschieden. Das Salz wurde über Schwefelsäure getrocknet. Es enthält nach der Analyse 42,5 p. c. SrO und verliert bei 210° 12,2 p. c. Wasser. Die Formel $C_{12} H_{10} O_{11}$, 3 SrO + 5 aq fordert 12,28 aq und 47,42 SrO.

Zweibasisch citronensaurer Strontian. Das dreibasische Salz löst sich theilweise in Citronensäure beim Erwärmen auf. Aus der abfiltrirten Flüssigkeit scheidet sich beim Abdampfen das zweibasische Salz in der Form von dünnen, perlmutterglänzenden Krystallkrusten aus, welche in Alkohol unlöslich sind, und durch Waschen mit Weingeist von der anhängenden freien Säure befreit werden. Die Verbindung besitzt einen ganz neutralen Geschmack und hält sich in der Luft unverändert.

Digitized by Google

C	24,86		12 =	910,2	24,57
H	2,74		16 =	99,8	2,61
O			14 =	1400	37,88
SrO	34,79		2 =	1294,5	34,94
				3704,5	100,00

Das letzte Atom Wasser verliert das Salz unter Zersetzung bei 200°. Im Ganzen nämlich 8,6%. 3 At. = 9,1%.

Dreibasisch citronensaure Magnesia. Eine Auflösung von schwefelsaurer Magnesia wird durch citronensaures Natron nicht gefällt, selbst bei starker Concentration beider Flüssigkeiten. Kohlensaure Magnesia löst sich leicht in Citronensäure zu einer klaren Flüssigkeit, welche bei starker Concentration, in der Winterkälte zu einem voluminösen Brei durch ihre ganze Masse erstarrt. Aus der wässerigen Lösung wird das Salz durch Weingeist abgeschieden. Das Salz backt beim Trocknen an der Luft zu harten Krusten zusammen, welche in ein voluminöses, lockeres Pulver beim Zerreiben verwandelt werden, welches schwierig fein zu zertheilen ist.

C	20,43	20,38	12 =	910,2	20,58
H	5,47	5,53	38 =	237,1	5,36
O			25 =	2500	56,54
MgO	17,48		3 =	775	17,52
				4422,3	100,00

Hiernach enthält das Salz 14 At. = 35,6% aq. Auf 150° erhitzt, verlor es 32,01%. Der Rechnung nach sind 13 At. = 33,06%. Bei 210° betrug der Verlust 35,43%.

Versetzt man eine Auflösung des neutralen dreibasischen Salzes mit so viel Citronensäure, als sie bereits enthält, so verwandelt sich die Flüssigkeit allmälig in eine gummiähnliche Masse, die auch in der Wärme nicht krystallinisch wird.

Citronensäure, Magnesia und Natron. Digerirt man kohlensaure Magnesia mit zweibasisch citronensaurem Natron und lässt die abfiltrirte neutrale Flüssigkeit an einem warmen Orte verdampfen, so scheiden sich daraus nach und nach kleine Krystallgruppen aus, welche Magnesia und Natron nachweisbar enthalten.

Citronensaures Manganoxydul. Eine Auflösung von citronensaurem Natron bringt in neutralen Oxydulsalzen keinen Niederschlag hervor. Digerirt man kohlensaures Manganoxydul mit etwas überschüssiger Citronensäure, so erhält man ein schweres, weisses, krystallinisches Pulver, welches ganz ohne Geschmack ist. In der abfiltrirten Flüssigkeit ist nur eine geringe Menge Manganoxydul in freier Citronensäure gelöst. In Wasser ist das Salz nicht löslich; von Essigsäure wird es theilweise, leicht von Salzsäure aufgenommen.

C	27,70	27,65	12 =	910,248	27,56
H	3,15	3,19	16 =	99,836	3,02
O			14 =	1400	42,42
MnO	27,16		2 =	891,8	27,00
				3301,8	100,00

Digitized by Google

Bei 150° verliert das Salz noch nichts an Gewicht. Auf 220° erhitzt verlor es 6,86%. Der Rechnung nach sind 2 At. Wasser = 6,80%. Das letzte Wasseratom kann nicht ohne Zersetzung des Salzes in höherer Temperatur ausgetrieben werden.

Citronensäure, Natron und Manganoxydul. Zweibasisch citronensaures Natron löst kohlensaures Manganoxydul zu einer gelblichbraunen, klaren Flüssigkeit auf, welche zu einer gummiähnlichen, nicht krystallisirbaren Masse eintrocknet.

Citronensaures Eisenoxydul. Metallisches Eisen, dessen Oberfläche vollkommen frei von Oxyd ist, löst sich in verdünnter Citronensäure unter Wasserstoffgasentwicklung auf. Die gesättigte Lösung hat einen Stich ins Gelbe, beim Zusatz von Alkohol wird ein flockiger weisser Niederschlag von citronensaurem Oxydulsalz gefällt, welcher beim Stehen braun wird und zusammenschrumpft.

Citronensaures Eisenoxyd. Frisch gefälltes Eisenoxydhydrat löst sich in Citronensäure beim Erwärmen zu einer rothbraunen, süsslich schmeckenden Flüssigkeit, aus welcher Alkohol das neutrale Oxydsalz in der Form eines rothbraunen Niederschlags abscheidet. Die wässerige Lösung wird durch ätzende und kohlensaure Alkalien, so wie von Ferrocyankalium gefällt. Die Auflösung des neutralen Salzes nimmt beim Abdampfen nach und nach Syrupsconsistenz an und trocknet zuletzt im Wasserbade zu einem, in dünnen Schichten hellbraunen, in dickeren Lagen undurchsichtig braunen, metallisch glänzenden Spiegel ein, welcher sich beim Ablösen von den Gefässwänden in eine Menge durchsichtiger, glänzender Lamellen spaltet. In dieser Form wird das Salz für den medicinischen Gebrauch in England in den Handel gebracht.

Zweibasisch citronensaures Natron löst frisch gefälltes Eisenoxydhydrat zu einer rothbraunen Flüssigkeit auf, welche zu einem dunkelbraunen, metallischen Spiegel eintrocknet, der an der Luft durch Aufnahme von Wasser trüb wird und nach und nach zerfliesst. Liebig hat aus England eine Reihe von Doppelsalzen des citronensauren Eisenoxyds von Bullock aus London mitgebracht, welche alle durch Eintrocknen der wässerigen Lösung erhalten werden, wenn diese als syrupsdicke Flüssigkeit in dünnen Schichten auf Glas- oder Porcellanplatten ausgebreitet und einer Temperatur von 100° ausgesetzt werden. Sie wurden nicht weiter untersucht.

Citronensaures Kobaltoxydul. Kohlensaures Kobaltoxydul löst sich leicht in Citronensäure beim Erwärmen auf. Die Auflösung ist prächtig dunkelroth und erstarrt nach gehöriger Concentration bei gewöhnlicher Temperatur zu einem hellrosenrothen Brei, welcher nach dem Trocknen ein voluminöses, schwer fein zertheilbares Pulver von heller Rosenfarbe darstellt. Dampft man die Auflösung im Wasserbade ein, so überziehen sich die Gefässwände mit einem hellvioletten, glänzenden Spiegel, welcher, wie das Eisensalz, beim Ablösen in eine Menge undurchsichtiger Schuppen zerfällt. Das Salz löst sich leicht in kaltem und warmem Wasser und wird durch Weingeist aus der wässerigen Lösung abgeschieden. Ammoniak fällt die Auflösung des

Digitized by Google

Salzes nicht, Kali kornblumenblau, kohlensaures Kali bringt erst beim Erwärmen einen violetten Niederschlag hervor. Das über Schwefelsäure getrocknete Salz gab in den Analysen:

C	18,10		12 =	910,2	17,99
H	4,78	4,63	38 =	237,1	4,6
O			24 =	2500	49,59
CoO	27,76		3 =	1406,9	27,82
				5054,2	100,00

Nach dieser Formel muss das Salz 14 Atome Wasser enthalten, welches durch die Wärme ausgetrieben werden kann. Bei 100° nimmt es eine hellviolette Farbe an und verliert 9,3%. 4 Atome betragen = 9,8%. Bei 220° nimmt das Salz eine dunkelviolette Farbe an und verliert 31,4%. Der Rechnung nach sind 14 At. 31,15%. Das bei 220° getrocknete Salz löst sich beim Befeuchten mit Wasser vollständig wieder auf und erstarrt bei gehöriger Concentration zu der Verbindung, welche 14 Atome Wasser enthält.

Die ein- und zweibasischen Verbindungen des Kobaltoxyduls mit Citronensäure sind nicht krystallisirbar. Man erhält diese Salze als dunkelrothe, glänzende Ueberzüge auf den Gefässwänden, beim Verdampfen der Lösungen bei der Temperatur des siedenden Wassers. Zweibasisch citronensaures Natron löst Kobaltoxydul zu einer neutralen, dunkelrothen Flüssigkeit auf, welche zu einer gummiartigen nicht krystallisirbaren Masse eintrocknet.

Citronensaures Nickeloxyd. Nickeloxyd löst sich in Citronensäure zu einer schön grünen, süsslich schmeckenden Flüssigkeit auf, welche nach und nach beim freiwilligen Verdunsten zu einem grünen Brei erstarrt. Dampft man die Lösung in gelinder Wärme ein, so trocknet sie zu einem olivengrünen, glänzenden Ueberzuge ein, welcher sich in Wasser wieder auflöst. Aus der wässerigen Lösung wird das Salz durch Weingeist gefällt. Kaustisches Kali fällt die Lösung erst beim Kochen. Kohlensaures Kali verhält sich eben so. Ammoniak färbt die Auflösung blau, und bringt auch durchs Kochen keinen Niederschlag hervor. Das trockene Salz stellt ein hellgrünes, voluminöses Pulver dar, welches schwierig fein zertheilbar ist.

C	17,7		12 =	910,2	17,99
H	14,8	4,82	38 =	237,1	4,68
O			25 =	2500	49,46
NiO	27,52		3 =	1409,9	27,87
				5057,2	100,00

Das Salz ist hiernach der citronensauren Magnesia und dem citronensauren Kobaltoxydul isomorph. Auf 100° erwärmt, verlor es 23,7%. 11 At. Wasser sind = 24,0%. Bei 200° betrug der Verlust 30,99%. Nach der Rechnung betragen 14 Atome W. 31,13%.

Die zweibasisch und einbasisch citronensauren Verbindungen, so wie die Doppelverbindung des Nickeloxyds mit Natron, zeigen ein den entsprechenden Kobaltoxydulverbindungen ganz analoges Verhalten.

Digitized by Google

Dreibasisch citronensaures Zinkoxyd. Metallisches Zink wird von verdünnter Citronensäure unter langsamer Wasserstoffentwicklung aufgelöst. Kohlensaures Zinkoxyd wird von Citronensäure leicht aufgenommen. Beim Kochen der Auflösung scheidet sich ein schweres, krystallinisch-körniges Pulver von dreibasischem Salze aus. Das abgeschiedene Salz ist in Wasser schwer löslich. Aus seiner Auflösung wird das Zink durch Schwefelwasserstoff abgeschieden. Das Salz verlor bei 100° nichts am Gewicht und gab, auf diese Weise getrocknet:

C	23,94	12 =	910,2	23,9
H	2,34	14 =	87,3	2,29
O		13 =	1300	34,16
ZnO	39,42	3 =	1509,6	39,65
			3807,1	100,00

$2^1/_2$ basisch citronensaures Zinkoxyd. Versetzt man die Lösung des dreibasischen Salzes mit etwas Citronensäure, so dass die Flüssigkeit schwach sauer reagirt, so erhält man beim Concentriren derselben in mässiger Wärme am Boden des Gefässes eine Rinde von durchsichtigen, undeutlich ausgebildeten Krystallen des $2^1/_2$ basischen Salzes. — Zwischen Fliesspapier gepresst gab es:

C	25,76	24 =	1820,4	26,01
H	2,40	26 =	162,3	2,31
O		25 =	2500	35,73
ZnO	35,74	5 =	2516,6	35,95
			6999,3	100,00

Dieser Salz muss als eine Doppelverbindung des dreibasischen Salzes mit wasserfreiem zweibasischen Salz angesehen werden.

Citronensäure, Natron und Zinkoxyd. Zweibasisch citronensaures Natron löst kohlensaures Zink zu einer neutralen Flüssigkeit, welche beim freiwilligen Verdunsten allmälig ganz durchkrystallisirt. Nach dem Abspülen mit Wasser erhält man die Doppelverbindung in Gestalt kleiner, glänzender Blättchen, welche sich an der Luft unverändert erhalten.

Dreibasisch citronensaures Bleioxyd. Zersetzt man eine Lösung von essigsaurem Bleioxyd mit citronensaurem Natron, so wird der anfänglich entstandene Niederschlag bis zu einem gewissen Zeitpunkte wieder aufgelöst, wo er anfängt, bleibend zu werden. Das gebildete Salz enthält stets eine gewisse Menge des Fällungsmittels beigemischt, welches nur schwierig durch lange fortgesetztes Auswaschen entfernt werden kann, wodurch zugleich die dreibasische Verbindung in eine Reihe variirender basischer Verbindungen übergeführt wird. Man erhält die neutrale Verbindung am besten durch Fällung einer alkoholischen Bleizuckerlösung mit einer alkoholischen Lösung von Citronensäure, und Auswaschen des Niederschlags mit Weingeist.

Geschieht die Fällung in der Wärme, so nimmt der Niederschlag

Digitized by Google

eine mehr körnige Beschaffenheit an, ohne seine Zusammensetzung zu ändern. Das über Schwefelsäure getrocknete Salz war 1) kalt, und 2) heiss gefällt.

	1.	2.				
C	13,51	14,46	12 =	910,24	14,29	pCt.
H	1,11	1,40	12 =	74,7	1,17	„
O			12 =	1200	18,85	„
PbO	66,39	65,0	3 =	4183,5	65,69	„
				6368,4	100,00	

Bei 120° verliert das Salz sein Krystallwasser nämlich 1,44 pCt. = 1,76 pCt.

Zweibasisch citronensaures Bleioxyd erhält man durch Digestion des dreibasischen Salzes mit überschüssiger Citronensäure, oder indem man zu einer verdünnten siedenden Auflösung von Citronensäure so lange essigsaures Blei hinzutropft, als der anfänglich gebildete Niederschlag noch gelöst wird. Giesst man die klare Flüssigkeit ab und verdampft sie in der Wärme, so scheidet sich das Salz in kleinen prismatischen, durchsichtigen Krystallen aus, welche von Wasser und Ammoniak leicht aufgenommen werden, aus welcher letzteren Lösung nach einiger Zeit das dreibasische Salz sich abscheidet. Berzelius giebt noch eine andere Darstellungsmethode an, nach welcher man das dreibasisch citronensaure Bleioxyd in möglichst wenig sehr verdünnter kochender Salpetersäure löst und die Auflösung erkalten lässt. H. erhielt auf diese Weise lange prismatische Krystalle, die aber stets von einer gewissen Menge salpetersauren Bleioxyds begleitet waren, welche sich durch Umkrystallisiren nicht entfernen liess.

C	17,06	12 =	910,2	17,50
H	2,16	16 =	93,8	1,92
O		14 =	1400	26,94
PbO		2 =	2789	53,64
			5199,0	100,00

Auf 170° erhitzt, verlor das Salz 6,38 pCt., es hatte bei dieser Temperatur schon eine braungelbe Farbe angenommen. Der Rechnung nach betragen 3 Atome Wasser 6,40 pCt.

2½ basisch citronensaures Bleioxyd. Bei der Behandlung des dreibasischen Bleisalzes mit einer concentrirten Auflösung von Citronensäure bleibt ein schweres, krystallinisches, glänzendweisses Pulver zurück, welches nach dem Abwaschen mit Wasser über Schwefelsäure getrocknet wurde. Die Flüssigkeit enthält das zweibasische Bleisalz in Auflösung, welches beim Abdampfen in kleinen, durchsichtigen Nadeln sich abscheidet.

C	16,3		24 =	1820,4	16,04
H	1,58		24 =	149,7	1,32
O			24 =	2400	21,17
PbO	60,91	61,05	5 =	6972	61,47
				11342,1	100,00

Digitized by Google

Hiernach kann das Salz als eine Doppelverbindung des neutralen, dreibasischen Salzes mit dem wasserfreien, zweibasischen Bleisalze angesehen werden.

Vierbasisch citronensaures Bleioxyd. Durch Digestion des dreibasisch citronensauren Bleioxyds mit kaustischem Ammoniak erhielt Berzelius ein schweres weisses Pulver, dessen Zusammensezzung $= C_{12} H_{10} O_{11}, 4 PbO, aq$ ist.

Lässt man die Einwirkung des Ammoniaks auf das dreibasische Salz längere Zeit fortdauern, so erhält man die folgende Verbindung, welche 5 Atome Bleioxyd enthält.

Fünfbasisch citronensaures Bleioxyd, Das Salz stellt ein weisses, in Wasser unlösliches Pulver dar, welches schwierig fein zu zertheilen ist und selbst nach längerem Trocknen über Schwefelsäure seine voluminöse Beschaffenheit nicht verliert. Das analysirte Salz war frei von Kohlensäure und wurde vier Tage lang über Schwefelsäure getrocknet.

C	9,42	9,61	12 =	910,24	9,7
H	1,02	1,11	16 =	99,83	1,06
O			14 =	1400	14,93
PbO	74,23	74,45	5 =	6972,5	74,31
				9382,77	100,00

Die zwei Atome Krystallwasser, welche diese Formel verlangt, scheinen nicht zur Constitution des Salzes zu gehören, und sind wahrscheinlich nur hygroskopische Feuchtigkeit, welche das Pulver wegen seiner voluminösen Beschaffenheit über Schwefelsäure nicht verliert. Diess vorausgesetzt, lässt sich die Verbindung als ein Doppelsalz von dem vierbasisch citronensauren Bleioxyd mit dem sechsbasischen Bleisalze betrachten. Das Salz verlor bei 100° 3,37 pCt. Der Rechnung nach betragen 3 Atome Wasser 3,35 pCt. Hieraus entspringt für die Zusammensetzung des bei 100° getrockneten Salzes die Formel: $C_{12} H_{10} O_{11} 5 PbO$.

Sechsbasisches citronensaures Bleioxyd. Durch anhaltende Digestion des dreibasisch citronensauren Bleioxyds mit einem Ueberschusse von Bleiessig erhielt Berzelius das sechsbasische Salz in der Form eines unlöslichen, nicht krystallinischen Pulvers.

C	8,59	12 =	910,2	8,62
H	0,90	12 =	74,8	0,79
O		12 =	1200	11,30
PbO	78,90	6 =	8367	79,29
			10552	100,00

Vierbasisch citronensaures Kupferoxyd. Eine Auflösung von neutralem, essigsaurem Kupferoxyd wird durch citronensaures Natron auch beim Kochen nicht gefällt. Beim Erhitzen einer Auflösung von essigsaurem Kupferoxyd mit einer Auflösung von Citronensäure scheidet sich ein grünes, krystallinisches Pulver ab, welches, unter dem Mikroskop betrachtet, aus einem Aggregat von kleinen

Digitized by Google

Rhomboëdern besteht. Dieselbe Verbindung wird durch Auflösen von kohlensaurem Kupferoxyd in Citronensäure beim Erhitzen erhalten.

Das analysirte Salz war 24 Stunden lang über Schwefelsäure getrocknet und hatte seine Farbe unverändert beibehalten.

C	20,63	20,63	12 =	910,2	20,72
H	2,35	2,44	16 =	99,8	2,27
O			14 =	1400	31,88
Cu O	45,46		4 =	1982,8	45,13
				4392,8	100,00

Bei 100° verwandelt sich die grüne Farbe des Salzes in ein schönes Lasurblau, und es verliert 5,4 pCt. Der Rechnung nach betragen 2 Atome Wasser 5,12 pCt. — Bei 150° verlor es 7,53 pCt. Berechnet betragen 3 Atome = 7,6 pCt. — Bei 170° wird die Verbindung zersetzt.

Citronensaures Kupferoxydammoniak. Die vierbasische Verbindung löst sich in kaustischem Ammoniak zu einer himmelblauen Flüssigkeit auf, welche beim Zusatze von Alkohol getrübt wird und nach einiger Zeit dunkelblaue, ölartige Tropfen ausscheidet, die auch bei längerem Stehen nicht krystallinisch werden.

Citronensaues Aethyloxyd. Der Citronensäureäther ist von Dumas und Malaguti mit verschiedenen Resultaten analysirt worden. Dumas fand für seine Zusammensetzung die Formel $C_{12} H_{10} O_{11}$, 3 Ae O, analog den wasserfreien citronensauren Salzen, und sah hierin einen entscheidenden Beweis für die Ansicht von Liebig, nach welcher die wasserfreie Citronensäure nach der Formel $C_{12} H_{10} O_{11}$, zusammengesetzt betrachtet werden muss.

H. stellte diese Verbindung durch Einleiten von trocknem Salzsäuregas in eine siedend erhaltene, gesättigte Auflösung von Citronensäure in absolutem Alkohol dar. Das gebildete Chloräthyl und die überschüssige Salzsäure wurden durch Abdampfen zum grössten Theil entfernt und der Aether durch mehrmaliges Abwaschen mit einer verdünnten Auflösung von kohlensaurem Natron, zuletzt mit Wasser, von den letzten Spuren von freier Salzsäure und Chloräthyl befreit. Die ölartige Verbindung wurde im Wasserbade abgedampft und hierauf 8 Tage lang über geschmolzenem Chlorcalcium getrocknet.

C	50,65	24 =	1820,4	50,81
H	7,40	42 =	262	7,31
O		15 =	1500	41,88
			3582,4	100,00

Man muss hieraus schliessen, dass der Citronensäureäther unter gewissen Bedingungen dasselbe Verhalten wie die übrigen citronensauren Salze in höherer Temperatur zeigt, wonach derselbe durch Austreten von 1 Atom Wasser die von Dumas gefundene Zusammensetzung annimmt. Jedenfalls scheint die Zusammensetzung der Aethyloxydverbindungen der organischen Säuren nicht in allen Fällen einen sicheren Schluss auf die Constitution der letzteren im wasserfreien Zustande zuzulassen.

Digitized by Google

Die in der vorliegenden Untersuchung niedergelegten Thatsachen lassen ein allgemeines Gesetz in der Constitution der Salze der Citronensäure unverkennbar durchblicken. Die dreibasischen Salze stellen sich in zwei Grundformen dar, welche den Säuren C, $= C_{12} H_{10} O_{11}$, 4 aq. und D, $= C_{12} H_{10} O_{11}$, 5 aq. correspondiren. Ihre Zusammensetzung wird durch die allgemeinen Formeln $C_{12} H_{10} O_{11}$ 3 MO, aq. (analog der Säure C,) und $C_{12} H_{10} O_{11}$, 3 MO, 2 aq. (analog der Säure D,) ausgedrückt. Die zweibasischen Salze lassen sich auf die Form: $C_{12} H_{10} O_{11}$ 2 MO H_2O + 2 aq, zurückführen. Sie sind hiernach der Säure D analog zusammengesetzt, indem 2 Atome Hydratwasser durch 2 Atome Metalloxyd vertreten werden. In den einbasischen Salzen ist 1 Atom Hydratwasser der Säure D, ersetzt durch 1 Atom Metalloxyd. $C_{12} H_{10} O_{11}$ MO 2 H_2O + 2 aq.

Ein Vergleich der neutralen phosphorsauren und citronensauren Verbindungen bietet eine überraschende Uebereinstimmung in dem Verhalten beider, ihrer elementaren Zusammensetzung nach, so ganz verschiedenen Säuren dar.

Das basische Wasser in den Verbindungen der Citronensäure spielt dieselbe Rolle wie in den Verbindungen der Phosphorsäure. In den zweibasischen Salzen erfordert die Austreibung dieses einen Atoms basischen Wassers eine weit höhere Temperatur, wie die des Krystallwassers und ist in vielen Fällen mit der Zerstörung der Säure selbst verbunden. Das einbasische Kalisalz verliert bei 100° sein Krystallwasser und krystallisirt bei dieser Temperatur wieder mit 2 Atomen seines basischen Wassers. — Nach diesem, dem Charakter der Phosphorsäure ganz entsprechenden Verhalten der Citronensäure, müssen beide Säuren unter demselben Gesichtspunkte betrachtet werden. Diese Ansicht wird vollkommen durch das Verhalten der citronensauren Salze in höherer Temperatur gerechtfertigt, indem die wasserfreie Citronensäure stets unter der Form $C_{12} H_{10} O_{11}$ auftritt, und beim Zusatze von Wasser wieder in ihren ursprünglichen Zustand zurückgeführt werden kann. (*Ann. der Pharm. XLVII. p.* 157—198.)

Ueber die Bereitung der Syrupe mit sauren Fruchtsäften, von Leroy.

Zu Bereitung dieser mehr angenehmen, als wirksamen Mittel bedient man sich in Frankreich und Belgien vorzüglich zweier Methoden. Entweder man bringt gleiche Theile der reifen Früchte (besonders Himbeeren und Maulbeeren) und grob gestossenen Zucker in einen Kessel, erhitzt unter stetem Umrühren so lange zum Kochen, bis der erhaltene Syrup, kochend probirt, 30° B. zeigt und seiht durch; oder man nimmt nach der *pharm. française* und *belge*, den gegohrnen, entweder frisch gewonnenen u. filtrirten, oder nach Appert's Methode aufbewahrten Fruchtsaft, lässt darin den Zucker in einem Glaskolben oder einem Silberkessel bei gelinder Wärme zergehen und

Digitized by Google

filtrirt; die *ph. franç.* schreibt ohne Unterschied 940 Th. Zucker und 500 Theile Saft, die *ph. belge* 2½ *Gl.* Zucker und 1 *Gl.* Saft vor. — Man mag nun die eine oder die andere Methode angewendet haben, so wird man häufig bei Innehaltung obiger Verhältnisse bemerken, dass grosse Quantitäten mit der Zeit krystallinisch oder ganz fest werden. Die Ursache davon liegt nach Leroy bei den mit Früchten bereiteten Syrupen in dem Pectin, bei den nach der zweiten Methode dargestellten aber in der zu geringen Menge des vorgeschriebenen Fruchtsafts. Man hat bei Bestimmung dieser Quantität offenbar nicht berücksichtigt, dass Fruchtsäfte kein reines Wasser sind, sondern selbst eine Dichte von 3—7° B. besitzen. so dass, wenn nicht die Einwirkung der Pflanzensäure auf den Zucker diesem z. Th. die Krystallisationsfähigkeit benähme, solche Syrupe schon am andern Tage krystallisiren würden. Diese Einwirkung geht aber fort bis zur Bildung krystallisirbaren Traubenzuckers, der noch schwerer löslich ist als Rohrzucker, und sich daher ausscheidet. In der That nimmt auch die Dichtigkeit solcher Syrupe mit der Zeit zu. Bedenkt man nun, dass 200 Theile Rohrzucker mit 100 Th. W. bei gewöhnlicher Temperatur einen Syrup von 35° B. geben, dass aber vom Traubenzucker bei gleicher Temperatur 100 Th. W. nur 63 Th. gelöst halten können, so sieht man, dass schon die Umwandlung von ¼ des ganzen Rohrzuckers in Traubenzucker genügt, um den Syrup fest werden zu lassen, wozu noch kommt, dass bei dieser Verwandlung auch ein Theil des Wassers gebunden wird.

Man wird also diese Syrupe so viel dünner machen müssen, als diess angeht, ohne die Gährungsfähigkeit herbeizuführen. Leroy empfiehlt in 2 Th. (oder 1 Litre) frischen Saftes 3 Th. (oder 1½ Kil.) weissen trocknen Rohrzuckers erst bei gelinder Wärme zergehen zu lassen und dann die Temperatur bis zum angehenden Sieden zu erhöhen (wie schon Germain rieth, ohne den Grund anzugeben); letzteres aus dem Grunde, um die Reaction der Pflanzensäure auf den Zucker zu beschleunigen. Die Producte haben dann 35—36° B. und halten sich gut, ohne fest zu werden; sie haben einen angenehmen Geruch und den deutlichen Geschmack der entsprechenden Früchte. Leroy hat auf diese Art *Syrup. berber.*, *rub. id.*, *granator.*, *rib. rubr. et grossul.*, *limon.*, *mori*, *aurant.*, *malor.*, *aceti*, *myrtilli et rhamn.* bereitet. Mialhe bemerkt jedoch in Bezug auf den letzten, dass der aus gleichen Theilen gereinigten Kreuzdornsaftes und Zuckers zusammengesetzte und bis zur Syrupsconsistenz eingedampfte Syrup vorzuziehen sei.

Man kann nun zwar die oben gerügten Uebelstände auch dadurch vermeiden, dass man die Fruchtsyrupe nur in kleinen Quantitäten nach dem Bedarfe aus den nach Appert aufbewahrten Fruchtsäften bereitet. Aber diese Producte erreichen nie den angenehmen Geschmack der nach Leroy bereiteten, weil die Fruchtsäfte selbst bei der besten Aufbewahrung doch mehr oder weniger Veränderung erleiden. (*Bull. de therap. XXIV. pag.* 198—201.)

Digitized by Google

Ueber die Anwendung des fein zertheilten metallischen Eisens und des frisch gefällten Schwefeleisens als Gegengift gegen Vergiftungen mit löslichen Quecksilber-, Kupfer- und Bleisalzen, von Bouchardat u. Sandras.

Nach den Versuchen der Verf. an Thieren, die ziemlich zahlreich sind, scheint man dem frisch gefällten Schwefeleisen eine nicht mindere Wirksamkeit gegen noch nicht resorbirte metallische Gifte der oben bezeichneten Art zuschreiben zu müssen, wie dem Eisenoxydhydrat gegen arsenige Säure. — Orfila hat bekanntlich weder die von Buckler empfohlene, von Barry bestätigte Wirksamkeit fein zertheilten Goldes und Eisens in Sublimatvergiftungen, noch die von Navier gegen Sublimat- und Kupfervergiftung gerühmte (von Drouard schon bestrittene) Wirkung der alkalischen Sulfüre, noch endlich die des Zuckers bestätigt gefunden; er preist vor Allen das Eiweiss. Die Eiweissverbindungen der Metalle sind jedoch noch nicht absolut unlöslich und unschädlich. — Die Verf. fanden, dass ein pulverisirtes Gemenge von Zink und Eisen (wie es Pelletan zuerst empfahl) die prompteste Zersetzung von Sublimat- und Grünspanlösungen bewirke; auch schon das durch Wasserstoffgas reducirte fein zertheilte Eisen allein wirkte schnell genug. Einige an Thieren angestellte Versuche, wo man nach Vergiftung mit Sublimat und Grünspan solches fein zertheiltes und mit Wasser angerührtes Eisen nehmen liess, fielen ziemlich günstig aus; das Erbrechen wurde dadurch ganz aufgehoben und die Thiere genasen schnell. Eigenthümlich ist jedenfalls das Wegbleiben des Erbrechens. Aehnliche Wirkung wurde von Zinkpulver, und von Zink und Eisen bemerkt; indessen sind letztere Mittel nicht so unbedenklich in grossen Quantitäten zu geben als metallisches Eisen allein.

Die alkalischen Sulfüre haben zwar den Zweck, das Metall als unlösliches Sulfür abzuscheiden, sie sind aber wegen der Bildung von Doppelverbindungen bedenklich und häufig unwirksam. Mialhe empfahl daher schon das Eisensulfür. Statt dieses Präparats, zu dessen Darstellung besondere Umstände nöthig sind, wendeten die Verf. das Eisenpersulfür an, welches durch Fällung einer oxydirten Eisenvitriolauflösung mittels verdünnter Schwefelleberlösung erhalten und gehörig mit Wasser ausgewaschen ist. Man muss dabei das Eisensalz in die Schwefelleber giessen, nicht umgekehrt. — Die angestellten Versuche zeigten, dass dieses an und für sich ganz unlösliche und unschädliche Schwefeleisen eine ganz bestimmt günstige Wirksamkeit bei der Vergiftung von Hunden mit essigsaurem Kupfer und essigsaurem Blei entwickelte.

Es wäre also der Mühe werth, diese wichtige Eigenschaft des fein zertheilten metallischen Eisens und des frisch gefällten Schwefeleisens, Quecksilber-, Kupfer- und Bleisalze im Darmkanale so zu zersetzen, dass sie unschädlich werden, einer nähern Prüfung zu unterwerfen. Die Anwendung dieser Körper geschieht in Wasser zer-

Digitized by Google

theilt ganz wie die des Eisenoxydhydrats gegen Arsenikvergiftungen. (*Bull. de theap. XXV. pag.* 125—130 *und* 194—199.)

Ueber Darstellung des Santonins und seine Anwendung als Wurmmittel, von Calloud.

Das Santonin ist, obgleich Soubeiran die anthelminthische Kraft der *Semen contra* mehr im ätherischen Oele suchen zu müssen glaubt, nach Calloud's Beobachtungen, die sehr zahlreich zu sein scheinen, ein ausserordentlich wirksames Mittel gegen Spulwürmer und zugleich dasjenige unter allen Wurmmitteln, was am leichtesten zu nehmen ist, da es fast gar keinen Geschmack besitzt. Es ist also werth, in den Arzneischatz aufgenommen zu werden. Um zu begreifen, wie das an sich in Wasser fast unlösliche und geschmacklose Santonin wurmwidrig sein könne, erinnere man sich, dass es in alkalischen Flüssigkeiten löslich ist; die Darmflüssigkeiten reagiren aber bekanntlich deutlich alkalisch. Gerade darin aber, dass das Santonin im Magen nicht gelöst und absorbirt werden kann, liegt eine Garantie mehr für seine sichere Wirkung in den tieferen Theilen des Darmkanals. Demselben Umstande schreibt es der Verf. zu, dass Calomel ungleich sicherer gegen Würmer wirkt, als Sublimat. — Die beste Gabe des Santonins für Kinder ist 30—50 Centigr. täglich. Als Form wählte Calloud folgende *Tablettes de Santonine: Sant. pulv.* 4 Gr., *Sacch. albiss.* 150 Gr., *Gummi Tragacanth. pulv.* 2 Gr. M. f. l. a. *tabul. No.* 144. Jedes Plätzchen enthält 2½ Centigr. Santonin.

Zu Darstellung des Santonins empfiehlt Calloud folgendes Verfahren: Man nimmt 30 Kil. *Semen contra*, übergiesst sie in einem grossen Kessel mit hinreichendem Wasser und erhitzt zum Sieden; darauf fällt man durch Kalkmilch den Farbstoff und sättigt zugleich das Santonin, giesst ab, presst den Rückstand aus, behandelt letztern nochmals auf gleiche Weise, vereinigt dann beide Decocte, lässt sie absetzen, decantirt, dampft in einem geräumigen Gefässe bis zum gehörigen Grade ein, klärt dann die Flüssigkeit und seiht sie durch. Man raucht sie dann noch weiter ab und versetzt sie endlich in einer geräumigen irdenen Schüssel mit einem kleinen Ueberschusse von Salzsäure. Nach 24stündiger Ruhe hat sich das Santonin abgesetzt. Man wäscht es mit schwachem Weingeist ab, presst es aus, löst es in kochendem Alkohol auf, behandelt es mit Thierkohle, und krystallisirt um. Die salzs. Kalkflüssigkeit giebt nach längerem Stehen und weiterem Concentriren, nöthigenfalls nach Abstumpfung des zu grossen Säureüberschusses mit etwas Kalkmilch, noch mehr Santonin. Mialhe ist damit beschäftigt, diese etwas ungenau beschriebene Methode näherer Untersuchung zu unterwerfen. (*Bull. de therap. XXV. pag.* 202—205.)

Digitized by Google

Bereitung des Jodkaliums, von L. Freundt.

Die Bereitung eines hinlänglich reinen Jodkaliums hat immer noch seine Unbequemlichkeiten. Nach der preuss. Pharmakopöe soll zur Zersetzung des jodsauren Kalis, welches bei Anwendung des obigen Präparats zur Jodsalbe, selbst bei Anwesenheit von geringen Quantitäten, deswegen sehr hinderlich ist, weil es dieselbe bei Vorhandensein ganz kleiner Mengen Fettsäuren sofort stark gelb färbt, die Masse so lange geglüht werden, bis die Zersetzung vollständig erfolgt ist. Man kennt indess die Uebelstände dieser Procedur, und vielfach hat man sich daher der Baup'schen von Woehler später empfohlenen Methode zugewendet. Allein hier trat die Entfernung der letzten Antheile Eisens als Schwierigkeit in den Weg, und wenn man durch Zusatz von kohlensaurem Kali in bedeutendem Ueberschusse dieselbe zu beseitigen suchte, so war das letztere wiederum durch Jodwasserstoffsäure zu sättigen und also neue Arbeit nöthig. Auch die Methode, welche ich zeither öfter befolgte, um das Eisen zu entfernen, nämlich: nur einen sehr geringen Ueberschuss von Kali anzuwenden und der Lauge so lange Galläpfeltinktur hinzuzufügen, als ein Niederschlag entsteht, letzteren abzufiltriren, die Lauge einzudampfen und die Salzmasse so lange mässiger Hitze auszusetzen, bis alles Organische verkohlt ist, in W. zu lösen, zu filtriren und zu krystallisiren, hat seine Unannehmlichkeiten, und es ist daher bei dieser Bereitungsweise immer noch am zweckmässigsten, den Ueberschuss von Kali unbeachtet zu lassen, das Jodkalium herauszukrystallisiren und die unkrystallisirbare Lauge zur nächsten Bereitung aufzubewahren. So ist die Methode ganz praktisch.

Das in der preuss. Pharmakopöe bestimmte Verfahren hat jedoch ebenfalls seine Vortheile, wenn man dabei eines Umstandes gedenkt, der, allgemein bekannt, dennoch so viel ich weiss, nicht in Betracht gezogen ist, so nahe derselbe auch liegt. Man kennt die Eigenschaft der Jodsäure, mit brennbaren Stoffen zu verpuffen, der Art, dass mehre derselben mit dem Sauerstoffe zugleich Jod entwickeln; allein nicht alle wirken in solcher Weise und zu letzteren gehört die Kohle. Wenn man daher das, aus der Lauge herauskrystallisirende jodsaure Kali von derselben trennt und beide Salzmassen zur Trockne bringt, alsdann beide, jede für sich möglichst fein zerrieben, mit $^1/_{10}$ bis $^1/_8$ der ganzen Masse fein gepulverter Kohle innig mengt, so darf man diess Gemenge nur einer ganz gelinden Hitze aussetzen, um in kürzester Zeit seinen Zweck zu erreichen. Es fängt nämlich sehr bald die Verpuffung am Boden des Gefässes an und schreitet gemessen der Oberfläche zu. Ist dieselbe vollendet, so erhält man noch einen Augenblick das Gefäss über dem Feuer, schüttet sodann die Masse in Wasser, filtrirt und erhält eine Salzlauge, welche auf Zusatz von verdünnten Säuren eine kaum merkbare gelbe Färbung erkennen lässt, und bei vollständigster Zerreibung und daraus hervorgehender Berührung der einzelnen Partikelchen der Salzmasse mit der Kohle, vollkommen weiss erscheint.

Digitized by Google

Bei Behandlung grösserer Massen und damit in Verbindung stehender Schwierigkeit das Salz hinlänglich fein zu zertheilen, wird es zuweilen nöthig sein, die verpuffte Masse noch einmal fein zu zerreiben und nochmals einer hinlänglich starken Hitze so lange auszusetzen, bis die Masse zusammenballt und also der Anfang der Schmelzung eingetreten ist. Löst man alsdann in Wasser, filtrirt und krystallisirt, so erhält man ein tadelloses Präparat. (*Originalmittheilung.*)

Notizen über algiersches und bengalisches Opium.

Hardy, Director der *pepinière centrale* zu Algier hat an die franz. Akademie einen Bericht über die von ihm zu Einführung der Opiumkultur in Algier angestellten Versuche eingesendet. Eine Commission, deren Berichterstatter Payen ist, bemerkt hierüber Folgendes: Wenn H. glaubt, dass man durch den Anbau des *Pap. orientale* und *bracteatum* ausser dem *Pap. somniferum* die Resultate noch verbessern könne, so irrt er sich, da man auch im Orient nur vom *P. somnif.*, nie von jenen andern beiden Arten Opium sammelt. Eben so ist es bekanntlich ein Vorurtheil, wenn H. annimmt, dass man im Orient bei der Opiumbereitung sich stets des Auskochens und Auspressens bediene und daher durch Sammlung der ausgeflossenen Thränen in Algier ein dem orientalischen Opium überlegenes Product erzielen werde. Das Zusammenfliessen der Thränen des orientalischen Opiums in eine Masse hat zu jener irrigen Ansicht geführt.

Hardy hat von 990 Stück Mohnköpfen durch blosses Sammeln der aus den gemachten Einschnitten geflossenen Thränen 50 Grammen Opium gewonnen. Dasselbe bildet zusammengebackene Thränen von fahler Farbe, und gleicht in Ansehen und Geruch dem besten Opium von Smyrna. Beim Trocknen verliert es 7,6 p. c.; bei einer Analyse gab es 5,02 p. c. reines krystall. Morphin, während das allerbeste orientalische Opium 10,7, zwei andere, dem Ansehen nach nicht minder gute smyrnaische Proben aber nur 3,925 und 4,1 p. c. gaben. Man sieht also, dass es zunächst darauf ankommt, die Opiumkultur so zu leiten, dass ein constantes Product erzielt wird. Hardy's Versuche werden wohl am Ende dahin führen. — Uebrigens hindert die Benutzung des Mohns auf Opium keineswegs die spätere Gewinnung von Mohnöl aus den Samen, so dass also das Opium gewissermaassen als Nebenproduct erscheint. — Nach einer ebenfalls mitgetheilten Notiz von Simon soll das algiersche Opium 12 p. c. Morphin gegeben haben, doch ist dieses Morphin wahrscheinlich unrein gewesen.

Der Marinechirurg Liautaud hat in einer gleichzeitigen Mittheilung an die Akademie nach der Angabe von Wallich und Monad in Calcutta Einiges (aber im wesentlichen Bekanntes) über die Opiumkultur in Bengalen berichtet. Darin findet sich die Bemerkung, dass

Digitized by Google

man im dortigen Handel auch eine Sorte als chinesisches Opium bezeichne, und dass als *Opium médicinal* vorzugsweise jenes Product bezeichnet werde, welches man in der Factorei von Patna-Garden gewinnt und welches in der That von ganz vorzüglicher Qualität ist und durchschnittlich 10,5 p. c. Morphin giebt. (*l'Institut No.* 513.)

Kleinere Mittheilungen.

Darstellung des Salpeteräthers. Nach Pedroni erhält man das salpetrigs. Aethyloxyd sehr leicht, wenn man 9 Th. Alkohol und 8 Th. Schwefelsäure mischt, und auf 11 Theile krystallisirtes salpeters. Ammoniak giesst, dann aber über freiem Feuer destillirt. Man erhält, ohne dass selbst bei den grössten Quantitäten Unregelmässigkeiten und Explosionen eintreten, ein Destillat von salpetrigs. Aethyloxyd, Aldehyd und Wasser, und schwefels. Ammoniak bleibt zurück. (*l'Institut No.* 511.)

Bereitung des Leberthrans nach Donovan. In Irland und Schottland wird aller Leberthran durch Auskochen mit Wasser dargestellt. Diess hat wahrscheinlich den Verf. veranlasst, folgende Methode zu Bereitung eines blassgelben, milde, nicht unangenehm schmeckenden und nicht ranzig riechenden Thrans anzugeben. Man soll die zerschnittenen Lebern mit Wasser in einen eisernen Topf thun und allmälig bis 90° C. erwärmen, dann den ganzen breiartigen Inhalt durch Segeltuch filtriren, das Filtrat 24 St. stehen lassen, das oben abgeschiedene Oel abgiessen und nochmals durch Papier filtriren. (*Bennet on cod liver oil. London* 1841.)

Rochenleberthran: Der Leberthran einer *Raja*-Art ist in Schottland bereits seit längerer Zeit als Volksmittel bekannt. Nach Gouzée wird auch in Antwerpen aus den Lebern des *Pylstart* (*Raja Pastinaca L.*) durch Ausschmelzen an der Sonne ein Leberthran bereitet. (*Bennet. l. c.*)

Weisser Leberthran. Dr. Meebold ist der Ansicht, dass man den weissen Leberthran schon darum nicht anwenden dürfe, weil die bei uns vorkommende weisse Sorte nur ein durch Chlor gebleichter, daher unwirksamer und unangenehmer, brauner Thran sei. Es gebe zwar eine sehr seltne, ganz weisse, milde schmeckende und geruchlose Sorte, welche indess auch keinen Vorzug vor dem gelben Thran habe. (*Würtemb. med. Conv. Bl.* 1841. *S.* 259.)

Jodgehalt des Leberthrans. Von Santen hat darüber einige Versuche angestellt; er erhielt ³/₄ Gr. Jod aus 240 Unz. braunblanken, 360 Unzen braunen, 720 Unzen hellblanken Leberthran, ferner aus 480 Unzen Neufundländer und Südseethran. — Der gebratene Speck, welcher neuerdings von Popken als Surrogat des Leberthrans empfohlen worden ist, enthält nach des Verf. Versuchen auch Jod, vielleicht aus dem zum Einpökeln verwendeten Salze. (*Mecklenb. med. Conv. Bl.* 1841. *S.* 105.)

Scopolina atropoides. Das Extract dieser Pflanze ist von Lippich gegen Merkurialsalivation empfohlen und auch von Brenner von Felsach in dieser Beziehung wirksam gefunden worden. Man darf nicht über 2 Gran des Tags geben, wenn nicht Narkotismus eintreten soll. (*Weitenweber's Beiträge* 1841. S. 271.)

Digitized by Google

Einschmelzen des Höllensteins in die Aetzmittelträger. Nach SIGMUND erhält man weit leichter eine compacte gleichförmige Masse, wenn man statt *Arg. nitr. fusum* lieber gepulvertes *Arg. nitr. crystallisatum* in den Aetzmittelträger, dessen Rinne gehörig rauh sein muss, einschmilzt. (*Oesterr. med. Wochenschr.* 1841. *S.* 362.)

Anzeiger.

Die Gebühren für die Zeile oder deren Raum sind 2 Ngr. — Alle angezeigten Bücher sind durch **Leopold Voss** in **Leipzig** zu beziehen.

Im Verlage der **J. G. Calve**'schen Buchhandlung in Prag ist so eben erschienen und in allen Buchhandlungen zu haben:

A. von Jussieu's,

Mitglied der Akademie und Professor am Museum der Naturgeschichte zu Paris etc. etc.

Elementarkurs der Botanik,

abgefasst nach dem Programm der Universität von Paris vom 14. *September* 1840.

Aus dem Französischen übersetzt und mit Anmerkungen und Zusätzen versehen

von

Med. Dr. ***H. M. Schmidt-Göbel***

und

Johannes Pfund.

Erste Abtheilung.

Mit fünf lithographirten Tafeln.

gr. 8. Prag 1844. Broschirt 1 1/3 Rthlr.

Das Buch trägt einen Namen an der Spitze, dessen Träger schon seit mehr als einem Jahrhundert in der Botanik glänzen. Es bedarf deshalb wohl nicht erst vielen Anrühmens. Wir wollen nur hervorheben, dass die Methode des berühmten Verfassers eine einfache, leicht fassliche und naturgemässe ist, indem er überall, von der Entstehung der Gebilde beginnend, dem Leser die ganze Entwickelung und die Verrichtungen derselben stufenweise und in der natürlichen Reihenfolge vorführt. Der Leser sieht die Pflanze gleichsam vor seinen Augen heranwachsen und das ganze weite Pflanzenreich sich harmonisch gruppiren. Die getreuen und sehr instructiven Abbildungen sind auch in der Uebersetzung so ausgeführt, dass sie Jedermann befriedigen müssen. Die Uebersetzer haben sich der grössten Treue befleissigt und zugleich überall nicht unbedeutende Zusätze und Anmerkungen hinzugefügt, die namentlich mit den neuesten deutschen Ansichten und Entdeckungen das Werk ergänzen. Es wird als ein vortrefflicher Leitfaden für jeden Lernenden und für den Lehrenden als eine Uebersicht der Leistungen der französischen Botaniker und der Ansichten des Verfassers eine ehrenvolle Stelle in der botanischen Literatur einnehmen.

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Hirschfeld.**

Digitized by Google

Pharmaceutisches Central Blatt.

29. Novbr. 1843. № 54.

Redaction: *Dr.* A. Weinlig.

INHALT. Fortgesetzte Untersuchungen über die verschiedenen gerbstoffhaltigen Pflanzen, von STENHOUSE. — Untersuchungen über das Cer, von R. HERMANN. — Untersuchungen über das Lanthan, von R. HERMANN. — Ueber *Crocus martis aperitivus*, von MIALHE.

KL. MITTH. Verfälschung des *Antimon. oxyd. album.* — Schwefels. Chinin in Pillen.

Fortgesetzte Untersuchungen über die verschiedenen gerbstoffhaltigen Pflanzen, von STENHOUSE*.

Schwarzer und grüner Thee. Beide Theesorten kommen bekanntlich nach MULDER von derselben Pflanze und nur die verschiedene Zeit der Einsammlung und die schärfere Trocknung des ersteren bedingen die Unterschiede. Die durch die Erhitzung bedingte theilweise Verwandlung des ätherischen Oels in Harz würde es sonach erklären, warum ein wässriger Aufguss von schwarzem Thee sich beim Erkalten trübt, während der Aufguss des grünen Thees klar bleibt. — Die Aufgüsse sowohl des grünen als des schwarzen Thees geben mit Eisenvitriol schwärzlich-olivengrüne, beim Stehen schwarz werdende Niederschläge. Beide Aufgüsse, zur Trockne verdampft und destillirt, geben Theinkrystalle im Retortenhalse, während das empyreumatische Destillat deutlich Pyrogallussäure enthält.

Um den Gerbstoff des Thees zu isoliren, fällte man das Infusum durch essigsaures Blei, wusch den, beim grünen Thee hellgelben, beim schwarzen Thee bräunlichgelben Niederschlag mit heissem Wasser aus und zersetzte ihn durch Schwefelwasserstoff. Bis auf die dunklere Farbe beim schwarzen Thee verhielten sich die erhaltenen Gerbstofflösungen bei beiden Sorten gleich; sie wurden von Leimlösung und Brechweinstein weiss, von Eisenvitriol bläulich-schwarz, von Eisenoxydsalzen grünlich-schwarz (nur von essigsaurem Eisen roth-

* (Fortsetzung zu S. 229 dieses Jahrgangs).

Digitized by Google

schwarz) gefällt. Beim Verdampfen im Wasserbade gaben sie einen röthlich-braunen Rückstand, welcher, der trocknen Destillation unterworfen, regelmässig Pyrogallussäure lieferte, selten in Krystallen, meist aufgelöst in dem empyreumatischen Destillate, welches deshalb auch von Kalkmilch purpurroth, von Eisenoxydulsalzen blau gefärbt wurde. Da indessen die erhaltene Pyrogallussäure an Menge stets geringer war, wie die unter gleichen Umständen von Sumach und Galläpfeln erhaltene, so schien sie nicht vom Gerbstoffe des Thees selbst, sondern von beigemengter Gallussäure herzurühren. Man fällte daher aus einer concentrirten Lösung des Theegerbstoffes denselben durch Schwefelsäure, wobei ein schwefelsaures Tannin erhalten wurde, welches weit löslicher war, als die gleiche Verbindung aus Galläpfeln. Der Niederschlag wurde auf einem Leinwandfilter gesammelt, ausgepresst und mit etwas kaltem Wasser von freier Säure befreit. Als man ihn dann für sich destillirte, gab er keine Spur von Pyrogallussäure. Kochte man eine andere Portion des gefällten Gerbstoffs mit verdünnter Schwefelsäure, so fand keine Verwandlung in Gallussäure Statt, sondern der Gerbstoff ging in eine dunkelbraune, in Wasser sehr schwer lösliche Substanz über, welche von Eisenvitriol graulichschwarz, von Leim und Brechweinstein gar nicht gefällt, von Alkohol und Alkalien mit dunkelbrauner Farbe aufgelöst wurde.

Die Gallussäure des Thees wurde auf zwei verschiedenen Wegen dargestellt. Der eine bestand darin, dass man den aus dem Theedecocte erhaltenen Bleiniederschlag wie oben durch Schwefelwasserstoff zersetzte, die erhaltene Lösung zur Trockne brachte, aus dem Rückstande das weisse Tannin durch wenig kaltes Wasser auszog, den Rückstand wieder trocknete, pulverte und mit etwas weissem Sande gemischt, mit Aether wiederholt in einer verschlossenen Flasche schüttelte. Die Lösung wurde dann abgegossen, der grösste Theil des Aethers abdestillirt und der Rückstand der freiwilligen Krystallisation überlassen, die erhaltenen gelben Krystalle aber nochmals umkrystallisirt. Nach der zweiten Methode fällte man aus der durch Zersetzung des Bleiniederschlags erhaltenen gemischten Lösung den Gerbstoff durch hineingelegte Hautstücken, wozu etwa 14 Tage gehörten, schlug darauf die Gallussäure mit essigsaurem Blei nieder, wusch den Niederschlag erst mit Wasser und dann mit Weingeist aus, zersetzte ihn durch Schwefelwasserstoff und behandelte das erhaltene Filtrat nach dem Abdampfen mit Aether, wie vorhin. Die erhaltenen weissen Krystalle sind reine Gallussäure.

Es ergiebt sich also aus diesen, mit ganz gleichem Erfolge mit mehreren Arten schwarzen und grünen Thees und mit Assam-Thee wiederholten Versuchen, dass die Theeblätter ausser einer besondern, Eisenoxydulsalze bläulich-schwarz fällenden Gerbstoffart, stets eine kleine, aber constante Menge fertig gebildeter Gallussäure enthalten, was bisher übersehen wurde.

Myrobalani. Von den verschiedenen Myrobalanenarten wurden nur die braungelben, birnförmigen, tief gerunzelten Früchte der *Terminalia Chebula* untersucht. Dieselben bestehen aus einer fünf-

Digitized by Google

eckigen Nuss mit kleinem, weissen öligen Kerne und einem äusseren, etwa 2 Linien dicken, schleimigen und adstringirenden Hülle. Jede Frucht wiegt 70—100 Gran, wovon 50—60 auf dieses Putamen kommen, welches man leicht mechanisch von den Nüssen trennen kann und worin sich der ganze Gerbstoffgehalt vorfindet. Zerstossen giebt die Hülle ein dunkelgelbes, scharf und zusammenziehend schmeckendes Pulver. Der wässrige Aufguss ist dunkelgelb, er wird von Eisenvitriol schmutzig blauschwarz gefällt (der Niederschlag mit dem durch Fällung mittels Bleizucker u. s. w. rein dargestellten Gerbstoff ist so schön blauschwarz, wie der von Galläpfeln); Leimlösung giebt einen reichlichen gelben, Brechweinstein einen bräunlichgelben Niederschlag, andere Eisenoxydulsalze blauschwarze, bald grünlich werdende N., endlich essigsaures Eisenoxyd einen rothschwarzen Niederschlag. Verdampft man das Decoct der Myrobalanen zur Trockne, und unterwirft den Rückstand der trocknen Destillation, so erhält man Pyrogallussäure, die jedoch ebenfalls von beigemengter Gallussäure herrührt. Aus concentrirten Lösungen fällt Schwefelsäure eine ziemlich leichtlösliche braune Verbindung. Filtrirt man dieselbe ab, wäscht sie von der anhängenden Säure rein und erhitzt sie, so giebt sie keine Pyrogallussäure; eben so wenig wird der Myrobalanengerbstoff durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Gallussäure verwandelt. — Die Gallussäure der Myrobalanen erhält man leicht durch Fällung des Decocts mit Leimlösung, Verdampfung des Filtrats zur Trockne und Behandlung des Rückstandes mit Aether auf die angegebene Art. Ihre Quantität ist nicht unbedeutend. — Ausser Gerbstoff und Gallussäure enthalten die Myrobalanen noch viel Schleim und einen bräunlich gelben Farbstoff, der auch nach Bancroft in Indien benutzt wird. Die Myrobalanen hätten ihres reichen Gerbstoffgehalts wegen bei Gerbern, Kattundruckern und Tintenfabrikanten nicht in Vergessenheit kommen sollen.

Radix Bistortae. Bekanntlich wird diese innerlich blos purpurrothe Wurzel an der Luft bald dunkelgelb. Ihr wässriger Auszug ist erst gelblich, wird aber beim Stehen allmälig, beim Kochen mit Alkalien sogleich schön roth. Mit Eisenvitriol giebt er einen bläulichen schwarzen Niederschlag mit einem Stich ins Purpurfarbige; Leimlösung giebt einen sehr reichlichen bräunlichen, Brechweinstein einen bräunlich-weissen Niederschlag. Verdampft man den Auszug zur Trockne und destillirt den Rückstand, so erhält man reichlich Pyrogallussäure. Aber auch hier erhält man aus dem durch Schwefelsäure gefällten Gerbstoffe keine Pyrogallussäure, noch wird er durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Gallussäure übergeführt. Dagegen kann man leicht, auf dieselbe Art, wie aus den Myrobalanen, eine im Vergleich zum Gerbstoffgehalte sehr bedeutende Menge Gallussäure aus der Wurzel darstellen. — Ausser Gerbstoff und Gallussäure enthält die Wurzel Schleim und einen bräunlichrothen Farbstoff. Man kann daraus eine recht haltbare Tinte darstellen, die aber einen schwach blaurothen Stich hat.

Ostindische Elephantenläuse (***Cashew Nut***, Nüsse von

Anacardium Longifolium) enthalten in ihrer äussern Rinde ziemliche Mengen eines Gerbstoffs, welcher von Eisenoxydulsalzen bläulich-schwarz, von essigsaurem Eisen bläulich-purpurroth, auch von Leimlösung und Brechweinstein gefällt wird und von einer kleinen Menge Gallussäure begleitet ist. Ausserdem ist ein bei gewöhnlicher Temperatur festes, krystallisirbares, leicht verseifbares und eine in grossen Blättern krystallisirende Natronverbindung gebendes Fett vorhanden, welches von einer scharfen, blasenziehenden, aber schwefelfreien Substanz begleitet wird. Das frisch ausgepresste Fett ist fast ungefärbt, wird aber an der Luft allmälig braun und schwarz, wobei es viel von seiner Schärfe verliert.

Granatrinde enthält reichlich einen Gerbstoff, welcher durch Leimlösung stark, durch Brechweinstein nur schwach gefällt wird, mit essigsaurem Eisen einen purpurrothen Niederschlag, mit Eisenoxydulsalzen dunkelblaue, bald dunkelolivengrün werdende Niederschläge giebt. Gallussäure, deren Gegenwart in der Granatrinde Reuss angiebt, konnte Stenhouse nicht auffinden.

Lerchenbaumrinde wird besonders in Schottland viel zum Gerben angewendet. Sie enthält viel Gerbstoff, aber das damit erzeugte Leder ist nicht besonders. Der wässrige Auszug der Rinde reagirt stark sauer, ist anfangs blassgelb, wird aber an der Luft bräunlichroth, er wird reichlich von Leimlösung, aber gar nicht durch Brechweinstein gefällt. Mit essigsaurem Eisen giebt er einen bläulich-purpurrothen Niederschlag, mit Eisenoxydulsalzen dunkelolivengrünen Niederschlag. Schwefelsäure schlägt eine röthlich-gelbe Verbindung nieder, welche sich beim Kochen mit Schwefelsäure mit schön rother Farbe auflöst und beim Erkalten den veränderten Gerbstoff in schön rothen, in kaltem Wasser schwer, in Alkohol und Alkalien leicht mit reich scharlachrother Farbe auflöslichen Flocken fallen lässt. — Ausserdem enthält die Lerchenbaumrinde viel Schleim und Harz.

Birkenrinde, Erlenrinde und Tormentillwurzel enthalten alle beträchtliche Mengen eines Gerbstoffs, der dem aus der Lerchenbaumrinde gleicht; sich wenigstens gegen Leimlösung, Brechweinstein und Eisensalze gerade eben so verhält. Durch Kochen mit Alkalien werden sie alle schön roth, aber durch Schwefelsäure werden sie nicht geröthet. Bestimmte und krystallisirbare Verbindungen konnten aus allen diesen Körpern nicht dargestellt werden.

Die Untersuchung der Gerbstoffarten Behufs einer Klassification derselben ist, wie man sieht, vorzüglich darum so schwierig, weil man es mit amorphen, unter einander sehr ähnlichen und, mit alleiniger Ausnahme der Galläpfel und des Sumachs, höchst unbestimmte Zersetzungsproducte gebenden Körpern zu thun hat. Die mitgetheilten Versuche haben wohl zur Genüge gezeigt, dass man alle Ursache hat, in den Galläpfeln und dem Sumach dieselbe Gerbstoffart anzunehmen. — Bemerkenswerth ist ferner, dass unter zehn Fällen von Eisen blauschwarz fällendem Gerbstoffe, derselbe achtmal von Gallussäure begleitet war, von der wir, nach dem gegenwärtigen Standpunkte unserer Kenntnisse, nicht mit Sicherheit entscheiden können,

Digitized by Google

ob sie vorher gebildet oder ein Zersetzungsproduct des Gerbstoffs ist. Bei den Galläpfeln und dem Sumach ist die letztere Annahme die wahrscheinliche, da wir hier den Uebergang auch künstlich bewirken können; wie verhält es sich aber mit den übrigen Fällen? — Bei den Eisen grün fällenden Gerbstoffarten zeigt sich etwas Aehnliches. Der Catachugerbstoff ist von Catechin begleitet. Fällt man aus den Aufgüssen der Birkenrinde, Erlenrinde u. s. w. den Gerbstoff durch Leimlösung vollständig, so enthält das Filtrat immer noch eine Substanz, welche Eisensalze grün und Bleisalze dunkelgelb fällt. Zersetzt man die Bleiniederschläge durch Schwefelwasserstoff, so erhält man eine hellgelbe, amorphe, in Wasser, Alkohol und Aether lösliche Substanz. (*Lond. Edinb. and Dubl. phil. Mag.* 1843. *Nov. p.* 331—338.)

Untersuchungen über das Cer, von Hermann.

Zu Darstellung eines chemisch reinen Ceroxyds löse man recht fein pulverisirten Cerit in kochender Salzsäure auf und scheide die Kieselerde auf bekannte Weise ab. Die Lösung neutralisire man mit Ammoniak und fälle das Eisenoxyd mit bernsteinsaurem Ammoniak. Die hiervon abfiltrirte Flüssigkeit versetze man mit überschüssigem Aetzammoniak, wodurch man einen sehr voluminösen Niederschlag erhält, welcher das Ceroxydul und Lanthanoxyd, verunreinigt durch Kalk, Magnesia, Thonerde und Manganoxyd, enthält. Diesen löse man in Salpetersäure, verdampfe zur Trockne und glühe das Salz aus. Die hierbei zurückbleibenden Oxyde digerire man, nachdem man sie zu einem zarten Pulver zerrieben hat, mit einer sehr verdünnten Salpetersäure (2 Theile concentrirte Säure auf 100 Theile Wasser). Die Säure löst den grössten Theil des Lanthanoxyds und der anderen Basen auf, lässt dagegen den grössten Theil des Ceroxyds verunreinigt durch Lanthanoxyd und Manganoxyd, ungelöst. Dieses unreine Ceroxyd löse man in mit gleichen Theilen Wasser verdünnter Schwefelsäure, vermische die Lösung mit 50 Theilen destillirtem Wasser und bringe die Flüssigkeit zum Kochen. Hierbei trübt sich die Flüssigkeit und setzt einen schwefelgelben Niederschlag ab. Dieser Niederschlag ist ganz reines basisch-schwefelsaures Ceroxyd. In der Flüssigkeit bleibt alles Lanthanoxyd, welches das Ceroxyd verunreinigte, aber auch noch viel Ceroxyd gelöst. Um auch das letztere noch zu erhalten, versetzte man die saure Flüssigkeit mit Aetznatron, löse den erzeugten Niederschlag in Salpetersäure, glühe das Salz, ziehe das frei gewordene Lanthanoxyd mit verdünnter Salpetersäure aus, löse das Ceroxyd in Schwefelsäure, verdünne die Lösung und koche sie abermals. Es entsteht jetzt wieder ein Niederschlag von basisch-schwefelsaurem Ceroxyd, das eben so rein ist wie das früher erhaltene.

Wenn man jetzt die Oxyde untersucht, die noch in der zum zweiten Male gekochten sauren Flüssigkeit enthalten sind, so wird

Digitized by Google

man finden, dass sie grösstentheils aus Lanthanoxyd bestehen, dem verhältnissmässig viel Manganoxyd, aber nur noch wenig Ceroxyd beigemischt ist.

Atomgewicht des Cers: 23,523 Theile wasserfreies schwefelsaures Ceroxyd gaben 29,160 Theile geglühten schwefelsauren Baryt. Hieraus berechnet sich das Atomgewicht des Ceroxyduls zu 675,0, und bei der Annahme, dass das Ceroxydul 1 Atom Sauerstoff enthalte, das des Cers zu 575,00, was fast vollkommen mit RAMMELSBERG übereinstimmt.

Ceroxydul. Wenn man eine Auflösung von schwefelsaurem Ceroxydul mit Aetznatron im Ueberschusse versetzt, so entsteht ein Niederschlag von Ceroxydulhydrat. Dieser Niederschlag erscheint, bei abgehaltenem Luftzutritte, farblos, durchscheinend, schleimig, dem Thonerdehydrat ähnlich. Bei Luftzutritt verwandelt sich das Ceroxydulhydrat in Ceroxydhydrat, wobei es eine ganz lichte bräunliche Färbung annimmt. Lässt man das Ceroxydulhydrat lange Zeit der Luft ausgesetzt, so nimmt der Niederschlag, besonders schnell unter Vermittelung überschüssigen Alkalis, eine gelbe Farbe an. Diese Färbung gehört nicht dem Hydrate des Ceroxyds, sondern dem kohlensauren Ceroxyde. Reines Ceroxydhydrat hat eine ganz lichte bräunliche Farbe, die bei dem Trocknen des Präparates dunkler wird.

Wenn man unreine Ceroxydsalze unter den Händen hat, so ereignet es sich häufig, dass man mit Alkalien aus denselben Niederschläge erhält, die an der Luft schnell eine dunkelbraune Färbung annehmen. Diese Färbung des Ceroxyds rührt aber nicht von Didymoxyd her, sondern von Manganoxyd. Das Manganoxyd ist ein steter Begleiter des Cers und des Lanthans und ist in Verbindung mit den Oxyden dieser Metalle auf eine Weise verlarvt, dass es sich nicht durch die bekannte dunkel-amethystrothe Färbung des Boraxes vor dem Löthrohre erkennen lässt. Dagegen zeigt es sich leicht durch Schmelzen mit Aetznatron an, indem es dasselbe grün färbt.

Schwefelsaures Ceroxydul erhält man durch gelindes Glühen von krystallisirtem saurem schwefelsaurem Ceroxyd. Hierbei schwillt dieses Salz etwas auf, verliert Wasser, Schwefelsäure und Sauerstoff, und verwandelt sich in eine weisse poröse Masse von schwefelsaurem Ceroxydul. In zu starker Glühhitze verliert das schwefelsaure Ceroxydul etwas von seiner Säure und hinterlässt dann beim Auflösen ein weisses Pulver von basischem schwefelsaurem Ceroxydul. Das wasserfreie neutrale Salz enthält 57,39 p. c. Ceroxydul, ist also $= CeO, SO_3$.

Das geglühte schwefelsaure Ceroxydul löst sich leicht in kaltem Wasser auf; in heissem Wasser schwerer. Die beste Methode, das schwefelsaure Ceroxydul krystallisirt zu erhalten, besteht daher darin, geglühtes Salz concentrirt in kaltem Wasser zu lösen, und diese Lösung allmälig zu erwärmen. Hierbei krystallisirt wasserhaltiges schwefelsaures Ceroxydul in büschel- und sternförmg gruppirten, geschoben vierseitigen, mit zwei auf den stumpfen Seitenkanten aufgesetzten Flächen abgestumpften Prismen. So lange die Krystalle von der Flüs-

Digitized by Google

sigkeit bleiben, erscheinen sie stark glänzend, durchsichtig und farblos. Aus der Flüssigkeit genommen, werden sie schnell trübe, undurchsichtig und weiss. Sie enthalten 16,5 p. c. aq = 2 At.

Das schwefelsaure Ceroxydul kann sich mit dem schwefels. Kali in verschiedenen Verhältnissen vereinigen.

Einfach schwefelsaures Ceroxydul-Kali entsteht, wenn man eine Auflösung von schwefelsaurem Ceroxydul mit Krystallen von schwefelsaurem Kali in Berührung bringt, und zwar auf die Weise, dass das schwefelsaure Kali stets in grossem Ueberschusse vorhanden ist.

Anderthalb-schwefelsaures Ceroxydul-Kali bildet sich, wenn man concentrirte Lösungen von 1 Theil schwefelsaurem Ceroxydul und 2 Theilen schwefelsaurem Kali zusammengiesst. Hierbei setzt sich ein weisses Pulver ab, welches 37,65 p. c. schwefelsaures Kali enthielt.

Die Formel 3 CeO, SO_3 + 2 KaO, SO_3 fordert 38,22.

Doppelt-schwefelsaures Ceroxydul-Kali bildet sich, wenn man die Quantität des schwefelsauren Kalis noch mehr vermindert und concentrirte Lösungen aus gleichen Theilen schwefelsaurem Ceroxydul und schwefelsaurem Kali zusammengiesst. Es entsteht auch hierbei ein weisser pulvriger Niederschlag, der bestand aus 67,78 CeO, SO_3 und 32,22 KO, SO_3.

Ceroxyd erhält man am reinsten, wenn man basisch-schwefelsaures Ceroxyd mit seiner doppelten Menge kohlensaurem Natron mischt, das Gemenge glüht und die Salze auswäscht. Das so dargestellte Ceroxyd hat eine schmutzig-weisse Isabellfarbe. Es löst sich nicht in schwächeren Säuren und wird sogar von concentrirter Schwefelsäure, die doch lanthanhaltiges Ceroxyd so leicht auflöst, nur wenig angegriffen. Zur Bestimmung seines Sauerstoffgehaltes wurden 100 Theile basisch-schwefelsaures Ceroxyd in Schwefelsäure gelöst, die Lösung verdampft und das zurückbleibende saure schwefelsaure Ceroxyd geglüht. Das Salz verwandelte sich hierbei in schwefelsaures Ceroxydul und entwickelte 4,159 Theile Sauerstoff. Da die verwendeten 100 Theile basisch-schwefelsaures Ceroxyd 59,04 Theile Ceroxyd enthielten, so folgt, dass das Oxyd zusammengesetzt war aus: 4,159 Sauerstoff und 54,881 Ceroxydul, oder in 100 Theilen aus:

Cer	79,185	1 =	1150	79,310
Sauerstoff	20,815	3 =	300	20,090
	100,000		1450	100,000

Saures schwefelsaures Ceroxyd. Basisch-schwefelsaures Ceroxyd löst sich leicht in Schwefelsäure auf zu einer gelben Flüssigkeit, aus der sehr leicht saures schwefelsaures Ceroxyd krystallisirt in gleichwinklig sechsseitigen, mit einer senkrecht auf die Axe aufgesetzten Fläche abgestumpften Prismen.

Das Salz besteht aus:

Digitized by Google

	a)	*b*)		
Ceroxyd	36,36	36,98	1 = 1450,0	36,50
Schwefelsäure	38,00	37,21	3 = 1503,5	37,91
Wasser	25,64	25,91	9 = 1012,3	25,53
	100,00	100,00	3965,8	100,00

Beim Erhitzen schwillt das saure schwefelsaure Ceroxyd etwas auf, verliert Wasser, Schwefelsäure und Sauerstoff, und verwandelt sich in schwefelsaures Ceroxydul.

Basisch-schwefelsaures Ceroxyd. Das krystallisirte saure schwefelsaure Ceroxyd kann nicht ohne Zersetzung in Wasser gelöst werden. Die Flüssigkeit wird dabei milchig und setzt basisch-schwefelsaures Ceroxyd ab, während ein Theil des Salzes in der frei gewordenen Schwefelsäure gelöst bleibt. Durch Erhitzen der Flüssigkeit scheidet sich noch ein Theil des gelöst gebliebenen Salzes als basische Verbindung ab; doch ist es nicht möglich, durch blosses Kochen alles Ceroxyd aus der Lösung zu fällen.

Das basische schwefelsaure Ceroxyd ist ein fein vertheilter milchiger Niederschlag, der sich zu einem leicht zusammenbackenden schwefelgelben Pulver vereinigt. Es bestand aus:

Ceroxyd	58,785	3 = 4350,0	59,04
Schwefelsäuce	27,500	4 = 2004,6	27,21
Wasser	13,715	9 = 1012,3	13,75
	100,000	7366,9	100,00

Wenn man das basisch-schwefelsaure Ceroxyd glüht, so verändert es seine gelbe Farbe in eine schmutzig-weisse. Es verliert dabei keine Schwefelsäure, aber Wasser und 2,1% Sauerstoff. Wasser löst aus der geglühten Masse schwefelsaures Ceroxydul.

Schwefelsaures Ceroxyd-Kali. Wenn man eine Auflösung von saurem schwefelsaurem Ceroxyd mit einer Lösung von schwefelsaurem Kali versetzt, so entsteht ein citronengelber pulveriger Niederschlag. Dieser besteht aus:

Ceroxyd	27,64	1 = 1450	28,23
Schwefelsäure	49,15	5 = 2505,8	48,79
Kali	23,21	2 = 1179,8	22,98
	100,00	5135,6	100,00

Beim Glühen wird das Salz weiss, verliert 11,7% Schwefelsäure und Sauerstoff und verwandelt sich in schwefelsaures Ceroxydul-Kali.

Cersuperoxydul. Wenn man salpetersaures Ceroxyd glüht, so bleibt ein Oxyd, welches mehr Sauerstoff enthält als Ceroxyd. Dieses Oxyd entwickelte nämlich bei seiner Umwandlung zu schwefelsaurem Ceroxydul 8,28% Sauerstoff. Es ist also wahrscheinlich — $C_3 O_4$ oder $C_2 O_3 + CO_2$.

Cersuperoxyd. Wenn man das vorstehend erwähnte Cersuperoxydul in Schwefelsäure löst, die Lösung mit 50 Theilen Wasser ver-

Digitized by Google

dünnt und kocht, so schlägt sich basisch-schwefelsaures Ceroxyd nieder. Setzt man jetzt zu der gekochten Flüssigkeit Aetznatron, so entsteht ein brauner Niederschlag, von dem H. vermuthet, dass er grösstentheils aus Cersuperoxydhydrat besteht. Beim Trocknen dieses Niederschlages bleibt eine dunkelbraune Masse mit glänzendem Bruche, die beim Glühen, ausser Kohlensäure, die das Oxyd aus der Luft angezogen hatte, Wasser und Sauerstoff entwickelt und Cersuperoxydul hinterlässt. 100 Theile des bei 80° R. getrockneten Niederschlages gaben beim Glühen:

Cersuperoxydul	73,75
Sauerstoff	3,40
Kohlensäure	11,59
Wasser	11,26
	100,00

Nach Abzug der Kohlensäure und des Wassers würde also das Cersuperoxyd zusammengesetzt gewesen sein aus:

Cer	74,10	1 = 575	74,2	
Sauerstoff	25,90	2 = 200	25,8	
	100,00	775	100,0	

(*Journ. für prakt. Chem. XXX. pag.* 184—192.)

Untersuchungen über das Lanthan, von R. Hermann.

Abscheidung des Lanthans. Man behandelt Cerit ganz auf die vom Verf. für Darstellung des Ceroxyds angegebene Art. Die durch Digestion der geglühten Oxyde mit verdünnter Salpetersäure erhaltene und vom unreinen Ceroxyd abfiltrirte Lösung sättigt man nun mit Ammoniak, indem man von letzterem so viel zusetzt, als möglich ist, ohne einen bleibenden Niederschlag zu erzeugen; hierauf versetzt man die Flüssigkeit mit Phosphorsäure und erwärmt sie. Es entsteht ein weisser pulveriger Niederschlag von phosphorsaurem Lanthanoxyd; in der sauren Flüssigkeit bleiben Thonerde, Kalk, Magnesia und Manganoxyd in Verbindung mit Phosphorsäure gelöst und können durch Zusatz von Ammoniak als phosphorsaure Salze abgeschieden werden. Das phosphorsaure Lanthanoxyd ist jetzt frei von erdigen Beimengungen, doch enthält es noch Ceroxyd. Um es auch von diesem zu befreien, mische man das trockne phosphorsaure Lanthanoxyd mit seiner doppelten Menge kohlensaurem Natron und glühe das Gemisch. Beim Digeriren der geglühten Salzmasse mit Wasser bleibt cerhaltiges Lanthanoxyd ungelöst. Man löse es in 100fach verdünnter Salpetersäure, wobei Ceroxyd ungelöst bleibt. Die filtrirte Lösung verdampfe man zur Trockne, glühe das salpetersaure Salz, löse das Oxyd abermals in verdünnter Salpetersäure und wiederhole dieselben Operationen so oft, als beim Lösen des Lanthanoxyds noch Ceroxyd

Digitized by Google

zurückbleibt. Man erhält endlich ein Lanthanoxyd, in dem Reagentien keine Spur von Ceroxyd mehr nachweisen. Dieses Lanthanoxyd löse man in Schwefelsäure und krystallisire, wobei ein licht rosenrothes, strahlig-gruppirtes, prismatisches Salz von ganz reinem schwefelsaurem Lanthanoxyd entsteht. Von Didym hat H. bei seinen Untersuchungen des Cerits keine Spuren finden können.

Atomgewicht des Lanthans. 240,22 Theile trocknes schwefelsaures Lanthanoxyd gaben 219,61 Theile geglühten schwefelsauren Baryt. Hiernach ist das Atomgewicht des Lanthanoxyds 700 und, unter der Voraussetzung, dass das Oxyd 1 Atom Sauerstoff enthalte, das des Lanthans 600, also beträchtlich höher als Choubine u. Rammelsberg fanden.

Lanthanoxyd. Das Lanthan scheint sich mit dem Sauerstoffe nur in einer Proportion zu vereinigen. Lanthanoxyd löst sich in Salzsäure ohne Entwickelung von Chlor auf und erzeugt damit ein Salz, dessen Chlorgehalt dem Sauerstoffgehalte in den Oxyden entspricht, welche durch Glühen von salpetersaurem, kohlensaurem und kleesaurem Lanthanoxyd gebildet werden.

Das Chlorlanthan enthält 42,55 Cl. Ersetzt man das Chlor durch sein Aeq. Sauerstoff, so erhält man als Zusammensetzung des Oxyds:

Lanthan	85,667	1 = 600	85,714
Sauerstoff	14,333	1 = 100	14,186
	100,000	700	100,000

Das Lanthanoxyd, wie es durch Glühen von salpetersaurem Lanthanoxyd erhalten wird, bildet eine schwammige, seidenglänzende, schmutzig-weisse Masse, die bei dem Zerreiben eine Farbe annimmt, die der des Korkholzes am nächsten kommt.

Vor dem Löthrohre verhält sich das Lanthanoxyd wie folgt: Mit Soda lässt es sich nicht zusammenschmelzen. Die Soda geht in die Kohle und lässt das Oxyd als eine schmutzig-weisse Masse zurück. Von Borax wird es reichlich gelöst. Die Perle erscheint sowohl in der Hitze als auch nach der Abkühlung ganz farblos. Nur wenn das Glas stark mit Lanthanoxyd gesättigt wurde, erscheint die Perle nach der Abkühlung ganz licht rosenroth gefärbt, welche Färbung bemerkbar wird, wenn man die Perle gegen eine weisse Unterlage hält. Das Glas kann nicht trübe geflattert werden. Wenn die Perle in der Hitze gelblich gefärbt erscheint, so ist diess ein Zeichen, dass das Lanthanoxyd noch Ceroxyd enthielt; in diesem Falle wird die Perle auch durch Flattern trübe. Gegen Phosphorsalz verhält sich das Lanthanoxyd wie gegen Borax.

Von den Mineralsäuren, namentlich von Schwefelsäure, Salzsäure und Salpetersäure, wird das Lanthanoxyd leicht gelöst und erzeugt damit rosenrothe Salze.

Die Lösungen der Lanthansalze verhalten sich gegen Reagentien wie folgt: Phosphorsäure und Kleesäure und ihre Salze erzeugen weisse, in einem Ueberschusse von Säure sehr wenig lösliche Niederschläge.

Digitized by Google

Fluornatrium giebt einen weissen flockigen Niederschlag von Fluorlanthan. Schwefelsaures Kali erzeugt ein weisses, pulverförmiges, schwerlösliches Doppelsalz. Aetzammoniak giebt weisse, schleimige, durchscheinende Niederschläge von basischen Lanthansalzen. Fixe ätzende Alkalien erzeugen einen röthlichen Niederschlag von Lanthanoxydhydrat. Dasselbe ist unlöslich in einem Ueberschusse von Aetzalkalien; es zieht begierig Kohlensäure aus der Luft an und wird dadurch weiss. Wenn das Lanthanoxydhydrat an der Luft gelb wird, so enthält es Ceroxyd, welches diese Farbe annimmt, wenn es sich durch Aufnahme von Kohlensäure zu kohlensaurem Ceroxyd umwandelt; wenn der Niederschlag braun wird, so enthält das Lanthanoxyd Mangan oder Cersuperoxyd. Kohlensaure Alkalien geben einen weissen, in einem Ueberschusse des Fällungsmittels unlöslichen Niederschlag. Hydrothionsaure Alkalien verhalten sich wie Aetzalkalien. Sie geben Niederschläge von Lanthonoxydhydrat. Hydrothionsäure bringt keine Veränderung hervor. Eben so Galläpfeltinctur. Blausaures Eisenoxydul-Kali giebt einen weissen Niederschlag.

Zu mehreren Erden und Metalloxyden hat das Lanthanoxyd eine so starke Verwandtschaft, dass es von denselben nur schwierig getrennt werden kann. Diess gilt namentlich von Kalk, Magnesia, Manganoxyd und Ceroxyd. So nimmt das Lanthanoxyd, wenn man es aus einer kalkhaltigen Flüssigkeit durch Aetzammoniak abscheidet, Kalk auf. Auf dieselbe Weise verbindet es sich mit Magnesia und Manganoxyd, ohne dass man diese letzteren Beimengungen durch Zusatz von Salmiak verhindero kann. Auch durch Verbindung mit Säuren und Krystallisiren lassen sich die genannten Basen nicht von den Lanthansalzen trennen, indem sie mit denselben Doppelsalze bilden. Ein besonderh bemerkenswerthes Doppelsalz erhält man, wenn man das nach Mosander's Methode dargestellte unreine Lanthanoxyd in Schwefelsäure löst und die Lösung über Schwefelsäure bei niedriger Temperatur verdunsten lässt. Hierbei entsteht ein rosenrothes, octaëdrisches, alaunartig zusammengesetztes Salz, welches hauptsächlich aus schwefelsaurem Lanthanoxyd und schwefelsaurem Ceroxyd besteht, in dem aber ein Theil des Ceroxyds durch Manganoxyd und ein Theil des Lanthans durch Kalk oder Magnesia ersetzt ist. Neben diesem körnig krystallisirten Salze findet man gewöhnlich noch ein strahlig gruppirtes, prismatisches, licht rosenrothes Salz; dieses ist reines schwefelsaures Lanthanoxyd.

Lanthanoxydhydrat. Durch Fällen von Lanthansalzen mit fixen ätzenden Alkalien. Röthlicher, schleimiger, durchscheinender Niederschlag, der beim Trocknen dunkfer wird. An der Luft zieht das Lanthanoxydhydrat schnell Kohlensäure an und wird dadurch weiss.

Kohlensaures Lanthanoxyd. Fünfviertel-kohlensaures Lanthanoxyd entsteht, wenn man die Auflösung eines Lanthansalzes mit anderthalb kohlensaurem Ammoniak versetzt. Es erscheint als ein zartflockiger Niederschlag, der nach einiger Zeit krystallinisch wird. Nach dem Trocknen an der Luft bei niedriger Temperatur bildet es

Digitized by Google

ein äusserst lockeres, leichtes, schuppig-krystallinisches, seidenglänzendes Pulver. Es bestand aus:

Lanthanoxyd	67,56	4 =	2800	67,06
Kohlensäure	32,44	5 =	1375	32,94
			4175	100,00

Das krystallinische Salz enthält Wasser, und zwar in wechselnden Proportionen, nämlich 4 und auch 5 At. Dasselbe gab nämlich 9,55 pCt. und auch 12,09 pCt. Wasser.

Einfach-kohlensaures Lanthanoxyd entsteht durch Fällen von Lanthansalzen mit einfach-kohlensaurem Natron. Weisser flockiger Niederschlag, der nach dem Trocknen ein etwas zusammenbackendes, abfärbendes, weisses Pulver darstellt, das der Kreide ähnlich ist. Die Verbindung enthält kein chemisch gebundenes Wasser, sondern nur 3 pCt. hygroskopisches Wasser. Sie bestand aus:

Lanthanoxyd	71,73	1 =	700	71,79
Kohlensäure	28,27	1 =	275	28,21
	100,00		975	100,00

Drittel-kohlensaures Lanthanoxyd findet sich natürlich in dem Minerale, welches früher für kohlensaures Ceroxydul gehalten wurde, und von welchem Mosander nachwies, dass es grösstentheils aus kohlensaurem Lanthanoxyd bestehe und nur Spuren von Ceroxyd enthalte. Dieselbe Verbindung findet sich auch im Cerit in Verbindung mit $^2/_3$ kieselsaurem Ceroxydul. Nach Hisinger besteht das natürliche drittel-kohlensaure Lanthanoxyd aus:

Lanthanoxyd	75,7	3 =	2100,0	77,42
Kohlensäure	10,8	1 =	275,0	10,13
Wasser	13,5	3 =	337,4	12,45
	100,00		2712,4	100,00

Phosphorsaures Lanthanoxyd. Die Lösungen der Lanthansalze geben, mit Phosphorsäure versetzt, einen weissen pulverigen Niederschlag, der nur wenig in der freien Säure löslich ist und zu einem weissen, leicht zusammenbackenden und dann sich rosenroth färbenden Pulver austrocknet, welches bestand aus:

Lanthanoxyd	70,96	3 =	2100,0	70,18
Phosphorsäure	29,04	1 =	892,3	29,82
	100,00		2992,3	100,00

Schwefelsaures Lanthanoxyd. Das Lanthanoxyd löst sich leicht in verdünnter Schwefelsäure auf. Die Lösung hinterlässt nach dem Verdunsten sternförmig gruppirte nadelförmige Prismen von licht rosenrother Farbe. In schwacher Glühhitze verliert das Salz Wasser, wird undurchsichtig und weiss, ohne zu schmelzen. In starker Glühhitze verliert das Salz einen Theil seiner Säure und hinterlässt beim Lösen in Wasser ein weisses Pulver von 3 Ln O + SO_3.

Digitized by Google

Das wasserfreie schwefelsaure Lanthanoxyd bestand aus:

Lanthanoxyd	58,28	1 =	700,00	58,28
Schwefelsäure	41,72	1 =	501,16	41,72
	100,00		1201,16	100,00

Das geglühte wasserfreie schwefelsaure Lanthanoxyd löst sich leicht in Wasser auf, wenn man dasselbe im feinzerriebenen Zustande in kleinen Portionen in kaltes Wasser schüttet und die Flüssigkeit fortwährend umrührt, so dass sich das Salz nicht absetzen kann. Wenn man dagegen Wasser auf geglühtes Salz schüttet, so nimmt dasselbe unter Erhitzung Krystallwasser auf und wird schwer löslich. Eben so ist das krystallisirte schwefelsaure Lanthanoxyd schwer löslich und bedarf 25 Theile Wasser zur Lösung. Wenn man eine auf die eben angegebene Weise kalt bereitete concentrirte Auflösung von geglühtem schwefelsaurem Lanthanoxyd erwärmt, so scheidet sich, unabhängig von der Verdunstung des Wassers, der grösste Theil des Salzes im krystallisirten Zustande ab.

Das krystallisirte schwefelsaure Lanthanoxyd enthält 22,2 p. c. Wasser = 3 At.

Schwefelsaures Lanthanoxyd-Kali. Wenn man eine Auflösung von schwefelsaurem Lanthanoxyd mit einer concentrirten Auflösung von schwefelsaurem Kali vermischt, so scheidet sich ein weisser krystallinischer Niederschlag von schwefelsaurem Lanthanoxyd-Kali ab. Die Verbindung enthielt nur $1\frac{1}{2}$ pCt. hygroskopischen Wassers. In der Glühhitze kommt das Salz in Fluss und nimmt dabei eine rosenrothe Farbe an. Das schwefelsaure Lanthanoxyd scheint sich, wie das schwefelsaure Ceroxydul, in mehreren Proportionen mit dem schwefelsauren Kali verbinden zu können.

Chlorlanthan. Das Lanthanoxyd löst sich leicht in Salzsäure. Bei der Verdunstung der Lösung über Schwefelsäure krystallisirt das Salz in dreiseitigen Prismen von rosenrother Farbe. Die Krystalle erscheinen seltener isolirt, gewöhnlich sind sie federartig, auch strahlenförmig gruppirt. Das Salz zerfliesst an der Luft und löst sich leicht in Weingeist auf, dessen Flamme durch das salzsaure Lanthanoxyd keine Art von Färbung bekommt. Beim Erhitzen schmilzt das Salz in seinem Krystallwasser, verliert Salzsäure und hinterlässt ein Gemenge von Chlorlanthan und Chlorlanthan-Lanthanoxyd, welches letztere sich bei der Berührung mit Wasser in basisch-salzsaures Lanthanoxyd umwandelt. Das Chlorlanthan bestand aus:

Lanthan	57,45	1 =	600,0	57,46
Chlor	42,55	2 =	442,6	42,46
	100,00		1042,6	100,00

Das krystallisirte Salz enthielt 32,9 — 33,3 p. c. Wasser, 4 At. fordern 30,14.

Basisch-salzsaures Lanthanoxyd. Durch Glühen von Chlorlanthan an der Luft und Auswaschen der gebrannten Masse. Weisses, in Wasser schwer lösliches Pulver. Es bestand aus:

Digitized by Google

Lanthanoxyd	83,00	3 =	2100,0	82,19
Salzsäure	17,00	1 =	455,1	17,81
	100,00		2555,1	100,00

Salpetersaures Lanthanoxyd. Durch Lösen von Lanthanoxyd in Salpetersäure. Schwer krystallisirende, an der Luft zerfliessende, in Weingeist lösliche rosenrothe Salzmasse. Das Salz scheint in Octaëdern zu krystallisiren. Das krystallisirte Salz enthält kein Krystallwasser und bestand aus:

Lanthanoxyd	50,9	1 =	700,0	50,83
Salpetersäure	49,1	1 =	677,0	49,17
	100,0		1377,0	100,00

Kleesaures Lanthanoxyd. Durch Fällen von Lanthansalzen mit kleesaurem Ammoniak. Weisses Pulver. Das bei 40° R. getrocknete Salz hinterliess nach dem Glühen 47,50 pCt. Lanthanoxyd. Es ist also = $LnO, C_2 O_3 + 3$ aq, was 47,01 p. c. Oxyd fordert. (*Journ. für pr. Chem. XXX. p.* 197—206.)

Ueber *Crocus martis aperitivus*, von Mialhe.

Bekanntlich ist nach Soubeiran der durch Fällen von Eisenoxydulsalzen mit kohlensauren Alkalien, Auswaschen und Trocknen des Niederschlags erhaltne *Crocus martis* wesentlich Eisenoxydhydrat, gemengt mit zufälligen Quantitäten von basisch kohlensaurem Eisenoxyd. — Liebig hat indessen schon darauf aufmerksam gemacht, dass die salzsaure Lösung des Präparats mit rothem Cyaneisenkalium Berlinerblau gebe, also auch Oxydul enthalten müsse. Da bei der Darstellung des Präparats offenbar zunächst kohlensaures Eisenoxydul gebildet, durch Einwirkung von Wasser und Luft aber zersetzt wird, so kommt hierbei Alles darauf an, wie vollständig man die Luft beim Auswaschen und Trocknen abhielt. In der That kommen auch nach Mialhe, im französischen Droguenhandel wenigstens, drei Arten des *Crocus aperitivus* vor; 1) dunkelrothbraunes, zartes Pulver, mit Säuren stark aufbrausend, in salzsaurer Lösung mit rothem Cyaneisenkalium reichlich Berlinerblau gebend; enthält nach M. 50 p. c. und mehr kohlensaures Eisenoxydul, ist also mit möglichster Luftausschliessung bereitet. was besonders im Grossen schon durch die Massen bedingt wird, welche man bearbeitet. Doch ist es nicht diese Art, welche sich im Handel am häufigsten findet, sondern 2) ein lebhaft braunrothes, schweres, mit Säuren nicht brausendes Pulver, fast ganz aus wasserfreiem Eisenoxyd bestehend. Dieses wird der schönen Farbe wegen absichtlich von den Fabrikanten erzeugt, indem sie den durch kohlensaure Alkalien erhaltenen Niederschlag in weiten offnen Gefässen auswaschen, und auf Platten ausgebreitet durch Dampf trocknen. 3) Ein rothgelbes Präparat; dasjenige, was Soubeiran

Digitized by Google

meint, wesentlich Eisenoxydhydrat mit wenig kohlensaurem Eisenoxydul.

Mialhe meint nun, bei Beurtheilung der Güte dieser drei Präparate komme es darauf an, ob man dasselbe Präparat haben wolle, welches die Alten *Crocus martis aperitivus* genannt hätten, oder ob man das medicinisch wirksamste vorziehe. In letzterer Beziehung könne nun kein Zweifel sein, dass die an Oxydulsalz reichsten Präparate auch die besten seien. Dagegen seien gerade diese nicht das, was die Alten unter *Crocus martis aperitivus* verstanden hätten; man habe nämlich ursprünglich darunter ein dem dritten Präparate entsprechendes kohlensäurehaltiges Eisenoxydhydrat (Eisenrost) verstanden, welches man darstellte, indem man Eisenfeile der feuchten Nachtluft oder dem Thau längere Zeit aussetzte. Das Präparat No. 2 ist also in jedem Falle das verwerflichste, wenngleich das im Handel häufigste.

M. scheint sich in dieser letzteren Erörterung nicht ganz frei von einer Verwechslung zwischen *Crocus martis aperitivus* und *Crocus martis adstringens* gehalten zu haben. Letzterer ist bekanntlich reines Eisenoxyd und somit das Präparat No. 2 ein wahres *Crocus martis adstringens*. So viel uns bekannt ist, war der *Crocus martis* der Araber u. s. w. allerdings Eisenrost, die später durch Kunkel und Zwoelfer dargestellten Präparate aber reines Eisenoxyd und die Unterscheidung zweier Arten von Eisensafran entstand erst später, als Stahl aus Eisensalzen durch Säuren das Eisenoxydhydrat fällte, welches den Namen *Crocus martis aperitivus Stahlii* erhielt. Dieser erste *Crocus aperitivus* war also kohlensäurefrei. (*Bull. de thérap. XXIV. pag.* 281—283. *und* 349—360.(

Kleinere Mittheilungen.

Verfälschung des *Antimon. oxyd. album.* In Frankreich ist neuerdings das doppeltantimonsaure Kali (*Antim. diaph. alb., Antim. oxyd. alb.*) wieder in Aufnahme gekommen, aber die damit erlangten Resultate sind sehr verschieden. Diess mag nach Mialhe z. Th. mit davon herrühren, dass das im Handel vorkommende Präparat häufig sehr unrein ist. So fand er kürzlich eins, welches 50 p. c. Kreide enthielt, eine um so nachtheiligere Verfälschung, als die Kreide, indem sie die freien Säuren des Magens sättigt, auch noch den Rest des Präparats unwirksam macht. (*Bull. de therap. XXIV. p.* 432.)

Schwefels. Chinin in Pillen. Bekanntlich ist die Anwendung des schwefels. Chinins in Pillenform die unzuverlässigste, offenbar weil in dieser Form dem so schwerlöslichen Mittel die wenigsten Chancen geboten sind, im Magen absorbirt zu werden. Am leichtesten wirkt die Auflösung in saurem Wasser; zwischen beiden steht die Pulverform. Man kann indessen n. Mialhe auch in Pillenform das schwefels. Chinin recht gut anwenden, ohne befürchten zu müssen, dass es ungelöst den Darmkanal passire, wenn man ihm etwas Schwefelsäure zusetzt. Er empfiehlt daher eine Pillenmasse, welche nur aus 1 Grm. schwefels. Chinin, 3 Tropfen Schwefels. und der erforderlichen Menge Honig besteht. (*Bull. de thérap. XXIV. p.* 435.)

Digitized by Google

Anzeiger.

Die Gebühren für die Zeile oder deren Raum sind 2 Ngr. — Alle angezeigten Bücher sind durch **Leopold Voss** in **Leipzig** zu beziehen.

Verzeichniss

der neuesten chemischen und pharmaceutischen

Geräthschaften

mit Abbildungen,

welche in der Arznei-Waaren-Handlung

von

Wenzel Batka in Prag

zu haben sind.

gr. 8. geh. 6 gGr. (7½ Ngl.)

Es ist der Nummer 32 des pharmaceutischen Centralblattes ein (unvollkommener) Probedruck beigelegt worden, und ergeht an das betreffende Publicum höfliche Einladung, dem Unterzeichneten den Bedarf durch die zunächst gelegene Buchhandlung wissen zu lassen.

Joh. Ambr. Barth in Leipzig.

Im Verlage bei **J. L. Schrag** in Nürnberg ist erschienen und versendet worden.

Taschenbuch der Flora Deutschlands zum Gebrauche auf botanischen Excursionen, von Dr. M. B. Kittel. 2te ganz umgearbeitete Ausgabe. 12. 1843. 56½ Bogen in 2 Abtheilungen geheftet. Ladenpreis 2 Rthlr. oder 3 fl. 36 kr.

Die erste Auflage dieses Taschenbuchs war so schnell vergriffen, dass es bereits seit zwei Jahren im Buchhandel fehlt. Der Verfasser, gleich nach dem Erscheinen der ersten Auflage an der Verbesserung derselben thätig, konnte sich nicht entschliessen, eine zweite Auflage unverändert oder nur wenig verbessert drucken zu lassen; er arbeitete vielmehr ruhig und gemessen an der neuen, vermehrten und verbesserten Auflage fort, nur der Sache, nicht dem Gewinne dienend.

Die zweite Auflage des Taschenbuches ist nach demselben Plane wie die erste Auflage bearbeitet, aber wesentlich vervollkommnet, indem die Charakteristiken der Familien, Gattungen und Arten der Pflanzen nach den Grundsäzzen der natürlichen Methode weit vollständiger, sorgfältiger, schärfer und naturgetreuer gegeben worden sind. Bei der Bearbeitung dieser neuen Auflage hat sich der Verfasser mehr an die Natur, als an die Bücher gehalten, und was und wie er sie sah, in dem Werke gewissenhaft niedergelegt.

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Hirschfeld.**

(*Hierzu eine ausserordentliche Beilage von* Ferdinand Hirt *in Breslau.*)

Digitized by Google

Pharmaceutisches Central Blatt.

6. Decbr. 1843. № 55.

Redaction: *Dr.* A. Weinlig.

INHALT. Ueber die Oxydationsproducte des Proteins im thierischen Organismus, von MULDER. — Ueber die Veränderungen in der Zusammensetzung der Kuhmilch, von LYON PLAYFAIR.

KL. MITTH. Getrockneter Quittenschleim. — *Syrop de sucs d'herbes* (Kräutersaftsyrup). — Kohlensaure purgirende Orangeade. — Verbesserte Verpichungsmethode für Flaschen. — Kwosein oder Cossein.

Ueber die Oxydationsproducte des Proteins im thierischen Organismus, von MULDER.

Unsere Leser werden sich jedenfalls erinnern, dass MULDER bereits p. 55 dieses Jahrgangs vorläufig BOUCHARDAT's Angaben (Seite 60 dieses Jahrgangs) über Leimgehalt des Faserstoffs für unrichtig erklärt und dafür das Vorkommen einer mit dem Leim gar nicht zu verwechselnden Oxydationsstufe des Proteins im Blute angekündigt hat.

BOUCHARDAT will im gesunden Fibrin nur selten, in Entzündungshäuten und Pseudomembranen immer Leim gefunden haben. Dass Pseudomembranen, die sich auf leimgebenden Häuten bilden, selbst Leim enthalten müssen, ist ganz klar (da nicht leicht ein Krankheitsproduct alle Reste des gesunden Gewebes vernichtet), durch Analysen von MULDER 1836 nachgewiesen und also gar nicht wunderbar. — Die Entzündungshäute* enthalten aber bestimmt keinen Leim. Die durch das Auskochen der ausgewaschenen Entzündungshaut mit ihrem 3fachen Gewicht Wasser bis zur Hälfte erhaltene Flüssigkeit wird von Bleizucker reichlich gefällt; filtrirt man und neutralisirt mit Ammoniak, so entsteht ein neuer Niederschlag. Verdampft man das Decoct der Entzündungshaut zur Trockne, befreit den Rückstand mit Alkohol von allem Fett und trocknet ihn bei 100°, so enthält dieser Körper 51,48 C und 6,56 H, ist also kein Leim, welcher 50,37 C

* Pferdeblut zeigt in der Regel auch im gesunden Zustande eine Haut, was Beachtung verdient.

Digitized by Google

und 6,33 H geben müsste. Die Entzündungshaut selber, blos mit kaltem Wasser ausgewaschen, mit Alkohol extrahirt und getrocknet, enthält 52,53—52,95 C, 6,9—7,04 H, 15,51 N, weicht also in der Zusammensetzung vom Faserstoff ab. Ihr Gehalt an dem durch Kochen in Wasser löslichen Körper betrug in einem Falle (bei nur ¼stündigem Kochen) 14,2 p. c. Hieraus ergiebt sich also, dass die Entzündungshaut eine ganz eigenthümliche Constitution haben muss. Diess ist in der That so.

In der Entzündungshaut ist ein eigenthümlicher Körper enthalten, der von Fibrin, Albumin, Casein, auch von Leim und Chondrin verschieden ist; die Entzündungshaut lässt sich demnach mit Fibrin nicht verwechseln, wie diess geschehen ist. Sie enthält neben Fett (über 3 p. c.), eingeschlossenem Albumin und einem in Wasser unlöslichen Körper, eine bis jetzt im thierischen Körper noch nicht beobachtete Materie, deren Untersuchung weiter unten ausführlich mitgetheilt wird; es ist dieselbe Materie, welche man als Oxydationsproduct des Proteins, aus Fibrin und Albumin beim Kochen mit Wasser an der Luft erhält. Diese Materie präexistirt in der Entzündungshaut.

So wichtig die Kenntniss des in Wasser nach und nach löslichen Bestandtheils der Entzündungshaut ist, so ist doch auch die des darin unlöslichen Antheils von Interesse. Nach dem jetzigen Stande unserer Kenntnisse der Proteinverbindungen des Bluts, hätte man Grund ihn für Fibrin zu halten, die Entzündungshaut wäre dann eine Verbindung von Fibrin mit dem in siedendem Wasser löslichen, eben erwähnten Körper. Der in Wasser unlösliche Antheil ist aber vom Fibrin verschieden; er kommt mit dem Stoffe überein, der sich bei mehrstündigem Kochen des Fibrins mit Wasser bildet.

Die Entzündungshaut wurde gekocht, mit Wasser und Luft in Berührung; sie musste hierdurch so verändert werden, dass der letztere unlösliche Antheil nur mit obigen Eigenschaften begabt daraus entstehen kann. Die Analyse der ganzen Kruste liefert aber den Beweis, dass das Kochen hier von keinem Einflusse war, und dass beide, sowohl der unlösliche als auch der lösliche Körper, durch 4stündiges Kochen erhalten, wirklich darin vorhanden sind, bevor die Entzündungshaut irgend einer Einwirkung, als der Befreiung von Fett und Albumin des Serums durch kaltes Wasser und Alkohol unterworfen war. Es reicht vor der Hand hin, hier zu erwähnen, dass die Entzündungshaut zwei Bestandtheile enthält, welche von Fibrin verschieden sind.

Vor mehreren Jahren schon hat Berzelius angegeben, dass Fibrin oder Albumin beim Kochen mit Wasser sich theilweise auflösen. Diese Versuche hat Mulder 1836 bekanntlich wiederholt und etwas ausgedehnt.

Bereits im vorigen Jahre wurden in dem Utrechter Laboratorium die nämlichen Versuche wiederholt, um durch die Elementaranalyse die Zusammensetzung des lange gekochten Fibrins und der wässrigen und alkoholischen Auszüge auszumitteln. In dem erwähnten, in Was-

Digitized by Google

ser löslichen Bestandtheile des Fibrins und Albumins glaubte M. lange gekochten Leim zu finden; seitdem aber dieser letztere untersucht und nachgewiesen wurde, dass Bleisalze den lange gekochten Leim nicht niederschlagen, während die anderen Fällungsmittel sowohl auf Proteinverbindungen, als auf Leim schliessen lassen, sind Zweifel entstanden, ob die in Wasser lösliche Materie des Fibrins und Albumins Leim sei. Diess verlangte eine neue Untersuchung. In keinem Falle meinte M. früher, dass Leim ein Bestandtheil von Fibrin oder Albumin sei, sondern dass er unter den Zersetzungsproducten und also als neuer Körper auftrete.

Zur Untersuchung wurden Fibrin und Albumin angewendet. Das Fibrin war aus Ochsenblut, das Albumin von Eiern, coagulirt und gut mit kochendem Wasser ausgewaschen. Beide wurden gekocht, die Flüssigkeit abgegossen, mit neuem Wasser gekocht u. s. w.; die Flüssigkeiten wurden zur Trockne verdampft, der Rückstand mit Alkohol ausgezogen und endlich auch dieser Auszug verdampft. M. bezeichnet sie mit unlöslichem Fibrin und Albumin, in Wasser gelöstem Theil und in Alkohol gelöstem Theil von Fibrin und Albumin.

Wenn man Fibrin oder Albumin von entzündetem oder gesundem Blute, von Blutserum oder von Hühnereiern, mit Wasser kocht, erhält man immer beim ersten 4stündigen Kochen Stoffe, die in Wasser löslich sind, während unlösliche zurückbleiben; von letzteren lösen sich, bei erneutem Kochen von 4 zu 4 Stunden, mit frischem W., stets neue Quantitäten auf; der rückständige unlösliche Antheil wird an Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff ärmer, an Sauerstoff aber reicher, bis die Zusammensetzung endlich constant ist; der in Wasser lösliche Theil von Albumin oder Fibrin, verdampft, mit Alkohol ausgezogen und mit kaltem Wasser behandelt, ist fast ganz darin löslich und enthält ebenfalls weniger Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff, aber mehr Sauerstoff als das Protein; endlich entsteht aus diesem letzteren durchs Kochen der in Alkohol lösliche Körper, in welchen es zuletzt ganz umgewandelt werden kann, in ein Gemenge mehrerer eigenthümlicher, extractartiger Materien, deren Untersuchung später folgt. Sie sind Zersetzungsproducte, keine höheren Oxydationsstufen des Proteins. Von ihnen rührt das Ammoniak im Destillat her, das ein Product ist, nicht nur von Fibrin, wie Dumas beobachtet hat, sondern auch von Hühnereiweiss und von allen faserstoff-, eiweissstoff-, wahrscheinlich auch käsestoffartigen Materien, welche, der Temperatur des siedenden Wassers ausgesetzt, mehr oder weniger verändert werden und alle eine reichliche Menge Ammoniak im Destillat geben.

Um die in Wasser auflöslichen und unauflöslichen Materien näher zu erforschen, war es nothwendig, Fibrin und Albumin verschieden lange Zeit in Wasser zu kochen und die Producte der Operationen für sich zu gewinnen.

Untersuchen wir vorerst die verschiedenen, durch Kochen von Ochsenfibrin und Hühnereiweiss in Wasser entstehenden Producte. Die Analysen wurden angestellt mit Fibrin, welches 4 Stunden, 26 Stun-

Digitized by Google

den lang und im Papin'schen Topfe gekocht hatte, ferner mit Albumin das 86, 127 und 150 Stunden lang in einem Kolben im Sieden erhalten wurde.

In Wasser löslicher, in Alkohol unlöslicher Körper aus 4 Stunden lang gekochtem Fibrin bei 120° getrocknet. 0,3695 gaben 0,0115 Asche*.

	I.	II.
C	51,13	51,69
H	6,48	6,64
N		15,09

Dieser Körper kann durch essigsaures Bleioxyd gefällt werden; filtrirt man den Niederschlag ab und sättigt die freigewordene Essigsäure mit Ammoniak, so fällt eine neue Quantität der nämlichen Verbindung nieder; filtrirt man auch diese ab und zersetzt die Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff, so bleibt ein Stoff aufgelöst, der die nämliche Zusammensetzung hat; durch das Abdampfen hat er die Fähigkeit erlangt, mittels essigsauren Bleioxyds vollständig gefällt zu werden.

Das ungelöst gebliebene Fibrin wurde nun von Neuem 22 Stunden lang mit Wasser gekocht, das Wasser verdampft und der Rückstand mit Alkohol ausgezogen. Es blieb eine neue, grössere Quantität als das erste Mal, eines in Wasser löslichen Körpers zurück, der alle Eigenschaften des vorhergehenden besass.

Das nach dem letzten Auskochen ungelöst gebliebene gab, nach dem Ausziehen mit Alkohol und Trocknen bei 120°:

C	53,69
H	6,90
N	15,63

Fibrin, einige Tage im Papin'schen Topfe mit Wasser gekocht, sonst aber wie vorher behandelt, gab:

	lösl. Th.	unlösl. Th.
C	51,84	53,72
H	6,78	6,73
N	15,67	14,82

Eiweiss von Hühnereiern, 150 Stunden gekocht und wie vorher behandelt. Die wässrige Auflösung hiervon wurde mit essigsaurem Bleioxyd gefällt, der Niederschlag ausgewaschen, mit Schwefelwasserstoff zersetzt und die Flüssigkeit verdampft (I). Das Filtrat von dem Niederschlage durch neutrales essigsaures Bleioxyd wurde mit Ammoniak gesättigt, der entstehende Niederschlag auf dem Filtrum ausgewaschen, mit Schwefelwasserstoff zersetzt und die Flüssigkeit verdampft (II).

---

* Der bedeutende Aschengehalt rührt daher, dass sich das Glas beim Kochen etwas auflöst.

Digitized by Google

	Lösl. Theil.		Unlösl. Theil.	
	I.	II.		
C	51,38	51,99	54,99	54,55
H	6,78	6,60	7,16	7,09
N	15,01	„	15,33	

Vergleicht man die Resultate der Analyse des in Wasser löslichen und in Alkohol unlöslichen Körpers der Entzündungshaut mit den obigen, aus Fibrin nach 4stündigem Kochen, oder im PAPIN'schen Topfe erhitztem, so wie auch mittels längere Zeit gekochten Eiweisses erhaltenen, so findet man vollkommene Uebereinstimmung. Alle lassen sich durch nachstehende Formel ausdrücken:

C	40	51,45
H	64	6,72
N	10	14,92
O	16	20,93

Diess ist die für das Proteintritoxyd gefundene Zusammensetzung, das man erhält, wenn eine Auflösung von Albumin, Casein oder Fibrin mit Chlor behandelt wird. Es bildet sich alsdann ein flockiger Niederschlag, von der Formel $C_{40}\ H_{62}\ N_{10}\ O_{17} + Cl_2\ O_3$; wird dieser mit Ammoniak übergossen, abgedampft und mit Alkohol ausgezogen, so löst sich Salmiak auf, während $C_{40}\ H_{62}\ N_{10}\ O_{15} + H_2O$ zurückbleibt.

M. behält die Bezeichnung Proteintritoxyd bei, ohne damit jedoch etwas anders anzudeuten, als dass darin 3 Atome Sauerstoff mehr, als im Protein enthalten sind. Das Protein ist ein sehr complexer Körper; es oxydirt sich wahrscheinlich nur einer seiner Bestandtheile; die neugebildete Verbindung bleibt aber mit den anderen Bestandtheilen des Proteins vereinigt. Wie man sie auch darstellen mag, aus chlorigsaurem Protein, durch Auskochen von Entzündungshaut oder durch Zersetzung von Fibrin und Albumin in der Siedhitze, immer besitzt sie die nämlichen Eigenschaften. In Verbindung mit Metalloxyden bildet sie vorzugsweise Doppelsalze, die nach der Formel $(C_{40}\ H_{62}\ N_{10}\ O_{15} + MO) + (C_{40}\ H_{62}\ N_{10}\ O_{15} + H_2O)$ zusammengesetzt sind.

Eine ähnliche Verbindung entsteht auch aus dem durch Auskochen von Fibrin oder Albumin mit Wasser erhaltenen Körper, es ist aber nicht möglich, dieselbe frei von aufgelöstem Glas zu erhalten.

Die Eigenschaften des Proteintritoxyds, wie man es aus chlorigsaurem Protein mittels Ammoniak erhält, sind die nämlichen, wie die derselben Verbindung aus Entzündungshaut, oder der durch Kochen von Fibrin und Albumin mit Wasser dargestellten. Es löst sich in kaltem Wasser auf*, nicht in Alkohol, Aether, flüchtigen und fetten Oelen; reagirt weder sauer noch alkalisch.

---

* Aus chlorigsaurem Protein ist es, nach starkem Trocknen, schwieriger in Wasser löslich und etwas gefärbt.

Digitized by Google

Aus der wässrigen, mehr oder weniger concentrirten Auflösung wird es immer auf gleiche Weise gefällt, durch verdünnte Salpetersäure, Schwefelsäure, Salzsäure, dreibasische Phosphorsäure, Gerbsäure, Chlorwasser, Sublimat, neutrales und basisches essigsaures Bleioxyd; die Auflösung des aus chlorigsaurem Protein dargestellten Proteintritoxyds wird durch obige Reagentien durchgehends etwas stärker gefällt; beim Sättigen der beim Fällen frei werdenden Essigsäure mit Ammoniak wird alles niedergeschlagen, so dass, wenn nicht zu viel Ammoniak zugesetzt worden war, keine organische Materie in der Flüssigkeit bleibt; die Auflösung wird ferner gefällt durch salpetersaures Silberoxyd, schwefelsaures Zinkoxyd und Eisenoxyd. Nicht gefällt wird sie durch verdünnte Essigsäure, durch neutrale Salze von Kali und Natron, durch Blutlaugensalz, welches ein so empfindliches Reagens auf Protein ist, durch Chlorbaryum und Salmiak.

Das Proteintritoxyd löst sich nach und nach in Kali, Natron und Ammoniak; befreit man die letztere Auflösung von überschüssigem Ammoniak, so erhält man ein neutrales Ammoniaksalz, das mit neutralen Metalloxydsalzen Verbindungen eingeht, von denen die mittels Proteintritoxyd aus chlorigsaurem Protein näher untersucht sind. Mit dem durch Kochen dargestellten Proteintritoxyd hat M. keine Salze bereitet, da sie nie so rein erhalten werden können.

Der Körper, welcher beim Kochen von Fibrin und Albumin in Wasser ungelöst bleibt, liefert bei erneutem Kochen eine neue Quantität der in Wasser löslichen Substanz. Der ungelöste Rückstand ist verschieden von Fibrin and Albumin, was Beachtung verdient, indem dadurch ein in den Untersuchungen von Dumas vorhandener Fehler aufgeklärt wird. Beim Kochen des Fibrins hat man nämlich zuerst ein Gemenge von Fibrin mit einem unlöslichen Körper, dessen Quantität bei längerem Kochen stets zunimmt, während die des Fibrins abnimmt; endlich erhält man eine Materie von constanter Zusammensezzung, welche durch nachstehende Formel ausgedrückt wird:

C	40	53,36
H	62	6,75
N	10	15,45
O	14	24,44

Von der nämlichen Zusammensetzung hat Dr. v. Laer einen Körper aus den Haaren erhalten, auf den Scheerer zuerst aufmerksam gemacht hat. Man hat ihn Proteinbioxyd genannt.

Den nämlichen Körper mit 14 At. Sauerstoff erhält man auf einem ganz andern Wege durch Kochen von Fibrin in Wasser. Er ist es, der unter der Einwirkung des Sauerstoffs der Luft zuerst aus Protein gebildet wird und aus ihm entsteht, durch Hinzutreten von noch 1 Aeq. Sauerstoff, der oben erwähnte in Wasser lösliche Körper. Diesen Stoff hat Dumas wahrscheinlich statt des Fibrins analysirt; er enthält weniger Stickstoff, Kohlenstoff und Wasserstoff.

In dieser Hinsicht ist das Albumin ganz und gar von Fibrin verschieden. Beim Kochen geht es nicht zuerst in Proteinbioxyd, son-

Digitized by Google

dern unmittelbar in Proteintritoxyd über. Das ungelöst bleibende ist unverändertes Albumin. Nichts ist nun natürlicher, als dieses Proteinbioxyd auch in der Entzündungshaut vorauszusetzen; da man das Proteintritoxyd in reichlicher Menge darin vorfindet. Die Resultate der Analysen kommen damit überein, dass die Entzündungshaut eine Verbindung von Proteinbioxyd und -Tritoxyd ist.

Es ist nun zu untersuchen, ob in dem Fibrin wirklich Proteintritoxyd in grösserer oder geringerer Menge präexistirt. Nach dem etwas geringeren Stickstoff- und Kohlenstoffgehalte zu schliessen, den M. in früheren Analysen fand, ist diess nicht unwahrscheinlich; es ist aber schwierig durch die Elementaranalyse festzustellen, da das Oxyprotein in der Zusammensetzung dem Protein nahe steht. Die von Scheerer beobachtete Fähigkeit des Fibrins im feuchten Zustande Sauerstoff aufzunehmen, giebt dieser Vermuthung eine beträchtliche Stütze. Das Fibrin muss, in Folge dieses Verhaltens, um so reicher an Sauerstoff sein, je länger es bei seiner Bereitung im feuchten Zustande mit Luft in Berührung war.

Nach einer andern Beobachtung von Bouchardat (a. a. O.) besitzt sehr verdünnte Salzsäure die Fähigkeit, Fibrin, aber nicht coagulirtes Albumin, aufzulösen. Diese Beobachtung ist von Herrn von Baumhauer bestätigt worden. Das Fibrin wird aufgelöst, hinterlässt aber nach Bouchardat etwas ungelöst, was er sehr mit Unrecht Epidermose nennt, während er den gelösten Antheil mit Albuminose bezeichnet. Andere verdünnte Säuren verhalten sich wie Salzsäure, nur wirken sie langsamer. Weizenkleber erleidet, nach Bouchardat, die nämliche Veränderung wie Fibrin; Epidermose beobachtete er nicht dabei. Eiweiss von Eiern und von Serum, so wie Casein, geben mit Salzsäure, nach Bouchardat, ebenfalls eine Auflösung von Albuminose. Diese Thatsachen verdienten eine nähere Untersuchung, um so mehr, als Bouchardat angiebt, dass alle Auflösungen von Fibrin, Gluten, Albumin und Casein in schwacher Salzsäure sich gegen Reagentien ganz gleich verhalten und also dieselben Körper enthalten sollen.

Man hatte allen Grund zu vermuthen, dass die Epidermose Proteinbioxyd sei. Diese Substanz ist nur in geringer Menge im Fibrin enthalten, während man fast so viel Albuminose erhält, als man Fibrin nahm. Wäre diess so, enthielte das Fibrin Proteinbioxyd, — wenn auch nur in sehr kleiner Quantität — so könnte diess für die Erklärung vieler Erscheinungen des Lebens von Gewicht sein. Wie viel Fibrin auch hier untersucht wurde, so gelang es doch nicht, so viel Epidermose zu sammeln, um damit Analysen anstellen zu können. Die Eigenschaften dieser Materie kommen aber ganz mit denen des Proteinbioxyds überein. Von der Epidermis weicht sie ganz ab, so dass der Name Epidermose nicht beibehalten werden kann.

Die Albuminose von Fibrin, oder das in Salzsäure Auflösliche, durch kohlensaures Ammoniak gefällt und mit Alkohol ausgezogen, gab bei der Analyse Hrn. v. Baumhauer:

Digitized by Google

C	53,64	53,65
H	6,88	6,73
N	15,88	„

Diese Albuminose ist demnach ebenfalls Proteinbioxyd. Man ersieht hieraus, dass man nicht leicht eine Operation mit Protein oder einigen seiner Verbindungen, namentlich mit Fibrin, an der Luft vornehmen kann, ohne dass sich Proteinbioxyd oder -tritoxyd in grösserer oder geringerer Menge zugleich bildet; aus Kalilauge gefälltes Protein scheint diese Eigenschaft weniger, Fibrin aber am meisten zu besitzen.

Von der grössten Wichtigkeit sind die Materien, die in dem Blutwasser enthalten sind und darin aufgelöst bleiben, wenn man daraus das Fibrin, Hämatin und Albumin durch Coaguliren des Blutes in der Wärme entfernt hat. Es ist hierüber eine Untersuchung im Gange und M. kann vorläufig anführen, dass aus dem von Fibrin, Hämatin und Albumin befreiten Blutwasser durch Fällung mit Metallsalzen Proteintritoxyd niedergeschlagen wird.

Die obigen analytischen Resultate lassen sich folgendermaassen zusammenfassen:

1. Pseudomembrane enthalten Leim, von der serösen Haut herrührend, worin sie entstanden sind. Die übrigen Bestandtheile sind Producte der Entzündung und müssen die Zusammensetzung der Entzündungshaut haben.

2. Die Entzündungshaut ist eine Verbindung von 2 Oxyden des Proteins: $C_{40} H_{62} N_{10} O_{14}$ und $C_{40} H_{62} N_{10} O_{15} + H_2O$. Wahrscheinlich ist kein eigentliches Fibrin darin enthalten.

3. Die Entzündungshaut bildet sich aus dem Fibrin, nicht aus dem Albumin des Blutes.

4. Das Fibrin nimmt sehr leicht, selbst bei gewöhnlicher Temperatur, Sauerstoff aus der Luft auf und bildet obige zwei Oxyde des Proteins. Deshalb giebt das Fibrin immer etwas weniger Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff, als das Albumin, da das Fibrin nicht bei Abschluss der Luft bereitet werden kann.

5. Die Epidermose von Bouchardat ist wahrscheinlich das erste, die Albuminose aber sicher das erste der obigen Oxyde des Proteins.

6. Albumin bildet kein Bioxyd, sondern unmittelbar Tritoxyd, wenn es Sauerstoff aufnimmt; das Albumin zeigt deshalb stets einen höheren Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Stickstoffgehalt, als das Fibrin.

7. Man erhält diese beiden Oxydationsproducte des Proteins sehr langsam durch Kochen von Fibrin in Wasser, bei Luftzutritt; aus Albumin entsteht nur Tritoxyd.

8. Was sich nach dem Kochen des Fibrins in Wasser und Alkohol nicht auflöst, ist Bioxyd; das Albumin bleibt hierbei unverändert, sofern es unlöslich ist.

9. Die in Alkohol löslichen Körper, die beim Kochen von Fibrin oder Albumin in Wasser gekocht werden, sind Zersetzungspro-

Digitized by Google

ducte des Trioxyproteins; daher stammt auch das Ammoniak, das man bei der Destillation von Albumin oder Fibrin mit Wasser erhält.

10. Die genannten Oxydationsproducte des Proteins kommen stets im Blute vor; sie bilden sich in der Lunge aus Fibrin, d. h. aus dem Bestandtheile des Bluts, der sich bei der Coagulation desselben zu Fibrin, zu Fasern und Bündeln vereinigt; das in den Lungen oxydirte Fibrin ist der hauptsächlichste, wo nicht der einzige Träger des Sauerstoffs der Luft; es ist vorzugsweise der Stoff, aus dem sich Secreta bilden.

11. Im Entzündungszustande ist eine viel grössere Menge Oxyprotein im Körper vorhanden, als im gewöhnlichen, normalen Zustande darin gefunden wird.

Hieraus ergiebt sich nun unter Andern, dass wir im gekochten Fleische Proteinbioxyd und Tritoxyd geniessen, letzteres befindet sich im Fleischextracte, ersteres bildet den hart und schwerlöslich gewordenen Theil. Da sich Eiweiss nicht so verändert wie Fibrin, so ist demnach gekochtes Eiweiss als Nahrungsmittel vom gekochten Fleische wesentlich verschieden. — Der Entzündungsprocess erscheint nun wesentlich als erhöhter Oxydationsprocess, obgleich im geringen Grade fortwährend die Proteinoxyde im Blute gebildet werden. Das Fibrin ist namentlich der Träger des Sauerstoffs im Blute, neben dem Hämatin und die Respiration ist ein wahrer Oxydationsprocess. Dadurch wird erst die grosse Menge des aufgenommenen Sauerstoffs erklärlich. Kurz die alten, ohne wissenschaftliche Begründung aufgestellten Ansichten von der Entzündung und Respiration bestätigen sich jetzt. Alles, was beschleunigtes Athmen bedingt, starke Anstrengung, Fieber, kalte Luft u. s. w. kann Entzündung veranlassen. Die Folge der Entzündung ist die Umwandlung des Fibrins in Oxyprotein, den Hauptbestandtheil der Entzündungshaut und der Pseudomembranen. Aderlass wirkt durch directe Verminderung des Oxyproteins entzündungswidrig, indirect wirkt eben so vermehrte Absonderung irgend einer Art im Darmkanale. — Im normalen Organismus tritt nun das oxydirte arterielle Blut in die Organe; hier geht das unoxydirte Protein unverändert in das venöse Blut über, das Oxyprotein aber giebt seinen Sauerstoff an die zu entfernenden Substanzen ab, wodurch einerseits Kohlensäure u. s. w., andrerseits wieder Protein entsteht. Es kann aber auch ein Theil des Oxyproteins zu Bildung von Zellgewebe, Haaren, Oberhaut u. s. w. verwendet werden. Jedenfalls muss diese Entdeckung der fortwährenden Anwesenheit von Oxydationsproducten des Proteins im Blute Veranlassung zu weiteren wichtigen Untersuchungen geben.

Ob auch in den Pflanzen Oxyprotein vorkomme, ist noch zu untersuchen. Es ist aber nicht wahrscheinlich, dass die Pflanzen wahres Fibrin enthalten. (*Ann. der Chem. u. Pharm. XLVII. S.* 300—329.)

Digitized by Google

Ueber die Veränderungen in der Zusammensetzung der Kuhmilch, von Lyon Playfair.

Das für die folgenden Analysen gewählte Verfahren wich von dem Peligot'schen einigermaassen ab, weil dieses beim Auswaschen des Zuckers aus dem Käsestoffe die löslichen Salze der Milch mit auszieht, und demnach den Zucker zu hoch, die Salze zu niedrig bestimmt. — Der Verf. wog eine bestimmte Menge Milch ab, versetzte sie mit einigen Tropfen Essigsäure, verdampfte sie bei 100° zur Trockne, digerirte den Rückstand mit Aether, brachte ihn dann auf ein gewognes Filter und wusch ihn mit heissem Aether aus. Der Gewichtsverlust gab also die Butter an. Durch Verdampfung der ätherischen Auszüge und Bestimmung des Rückstandes wurde eine Controle gewonnen. Das in Aether Unlösliche wurde nun mit kochendem Wasser erschöpft, gut ausgewaschen, der Rückstand bei 100° getrocknet, gewogen, dann eingeäschert und die Asche bestimmt. Ganz gleich verfuhr man mit dem Rückstande, den die wässrige Lösung beim Abdampfen gab.

Die Kuh, welche zu den Versuchen diente, gehörte zu der englischen kurzhörnigen Race und war vollkommen gesund. In der Zeit vor dem Versuche blieb sie Tag und Nacht auf der Weide, um das Grummet abzugrasen. Die Milchquantität war vom 5—9ten October folgende:

Früh	Abends
5 Quart	4½ Quart
5 „	4 „
4½ „	5 „
5 „	4 „
5¼ „	4 „

Das Wetter war schön, da aber die Nächte kalt wurden, trieb man das Thier vom 7. October an Abends zu Hause und es blieb die Nacht über im Stalle. Den 9. October begannen die Versuche. Jede Milchprobe wurde nach völliger Beendigung des Melkens aus dem wohl durchgeführten Inhalte des Melkgefässes genommen. Diess ist nöthig, da sich bekanntlich schon im Euter der Kuh der Rahm zum Theil abscheidet und daher die zu Ende des Melkens erhaltene Milch bedeutend rahmreicher ist.

Den 9. October. Die Kuh war den Tag auf der Weide gewesen, hatte viel Bewegung gehabt und kam Abends in den Stall. Sie gab 4 Quart Milch von 1,034 spec. Gew., deren Analyse unter No. 1 angegeben ist. Die Wirkung der stärkern Bewegung und des geringen Futters war ein geringer Buttergehalt. Die Kuh blieb nun die Nacht über ohne weiteres Futter im Stalle und gab am andern Morgen 4½ Quart Milch von 1,032 spec. Gew. und der Zusammensetzung No. 2. Die Butter hat sich stark vermehrt, das Casein vermindert.

Den 10. October. Die Kuh sollte mit Grummet im Stalle gefüttert werden; sie verweigerte diess aber und war so widerspänstig, dass man noch ein zweites Thier in den Stall bringen und statt des

Digitized by Google

Grummets 28 Pfund gutes Heu und $2^1/_2$ ℔. Hafermehl füttern musste. Die Kuh gab des Abends nur $3^1/_2$ Quart Milch von 1,031 spec. Gew. und der Zusammensetzung No. 3.

Den 11. October. Die Kuh blieb im Stalle, frass 28 Pfd. Heu, $2^1/_2$ Pfd. Hafermehl und 8 Pfd. Bohnenmehl. Die Abendmilch betrug 4 Quart, hatte ein spec. Gew. = 1,034 und die Zusammensetzung No. 4. Die Analyse 5 giebt die Zusammensetzung der $4^1/_2$ Quart betragenden Milch des folgenden Morgens, von 1,032 spec. Gew.

Den 12. October. Die Kuh blieb im Stalle, frass 24 Pfd. mit Dampf gekochte Kartoffeln, 14 Pfd. Heu und 8 Pfd. Bohnenmehl. Die Abendmilch betrug 5 Quart und hatte ein specif. Gewicht = 1,033 (Anal. 6); die Milch des folgenden Morgens betrug 4 Quart und hatte ein spec. Gew. = 1,032 (Anal. 7).

Den 13. October. Die Kuh blieb im Stalle, frass 30 Pfd. Kartoffeln und 14 Pfd. Heu. Die Abendmilch betrug $5^1/_8$ Quart, specif. Gew. 1,030 (Anal. 8). Die Milch des folgenden Morgens betrug $4^3/_4$ Quart; spec. Gew. 1,030 (Anal. 9).

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
Casein	5,4	3,9	4,9	5,4	3,9	3,9	2,7	3,9	3,5
Butter	3,7	5,6	5,1	3,9	4,6	6,7	4,9	4,6	4,9
Milchzucker	3,8	3,0	3,8	4,8	4,5	4,6	5,0	3,9	3,8
Salze	0,6	0,5	0,5	0,5	0,7	0,6	0,5	0,5	0,5
Wasser	86,5	87,0	85,7	85,4	86,3	84,2	86,9	87,1	87,3
	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

Die im Verlaufe dieser Versuche benutzten Nahrungsmittel hatten folgende Zusammensetzung:

	Heu nach Boussingault.	Hafermehl n. Demselben.	Bohnenmehl n. Playfair.	Kartoffeln nach Boussingault.
C	38,47	41,57	38,24	12,30
H	4,20	5,25	5,84	1,74
O	32,51	30,10	33,10	12,04
N	1,26	1,80	5,00	0,32
Asche	7,56	3,28	3,71	1,40
Wasser	16,00	18,00	14,11	72,20

Multipliciren wir den Stickstoffgehalt mit 6,2, so ergiebt sich der Gehalt an Albumin oder Casein demnach für Heu 7,81, Hafer 11,16, Bohnen 31,00 und Kartoffeln 1,98; dagegen stickstofffreie organische Substanz im Heu 68,63, Hafer 67,56, Bohnen 51,18 und Kartoffeln 24,42. Ausserdem enthalten Fett: Heu 1,56 p. c. nach Liebig, Bohnen 0,7 p. c. nach Braconnot, Hafer 2 p. c. n. Vogel und Kartoffeln 0,3 p. c. nach Liebig.

Demnach hat am 10. October die Kuh im Heu 0,436 ℔., im Hafer 0,050 ℔. Fett erhalten, dagegen 19 ℔. Milch geliefert mit 0,969 ℔. Butter.

Digitized by Google

Am 11. October erhielt die Kuh im Heu 0,436 *Æ.*, im Hafer 0,05 *Æ.*, im Bohnenmehle 0,056 *Æ.* Fett, gab dagegen den ganzen Tag 21,95 *Æ.* Milch mit 0,9 *Æ.* Butter.

Am 12. October erhielt die Kuh im Heu 0,218 *Æ.*, im Bohnenmehl 0,056 *Æ.*, in den Kartoffeln 0,072 *Æ.* Fett, gab dagegen 23,22 *Æ.* Milch mit 1,36 *Æ.* Butter.

Am 13. October erhielt die Kuh im Heu 0,218 *Æ.*, in den Kartoffeln 0,09 *Æ.* Fett, gab dagegen 25,38 *Æ.* Milch mit 1,203 *Æ.* Butter.

Es ergiebt sich also stets ein bedeutender Ueberschuss der producirten Butter über das mit der Nahrung eingenommene Fett*.

Auch im Uebrigen sprechen sowohl die Versuchsresultate, als die praktischen Erfahrungen der englischen und schottischen Milchwirthe ganz für Liebig's Ansichten. Aus den Resultaten des ersten u. zweiten Tages ergiebt sich der grosse Einfluss der Ruhe und eines warmen Aufenthalts auf die Vermehrung der Butter. Es ist auch eine bekannte Praxis der Milchwirthe, solche Kühe, die man vorzüglich auf Butter benutzen will, möglichst wenig körperlich anzugreifen. Wo daher nicht fette Weiden in der Nähe des Stalles sind, ist die Stallfütterung vorzuziehen, und auch in jenem Falle wird man während kalter Tage und im heissen Sommer, wo das Ungeziefer die Kühe sehr beunruhigt, besser im Stalle füttern. Sehr lebhafte Bewegung des Viehes macht auch die Milch geneigter zum Sauerwerden. Morgenmilch ist nach einer allgemeinen Erfahrung fetter als Abendmilch. Wo fette Weiden in der Nähe des Hofes sind, würde übrigens totale Stallfütterung nicht vortheilhaft sein, da der durch die Bewegung auf der Weide etwa entstehende Verlust durch den grössern Appetit der Thiere, also die Quantität des verzehrten Futters ausgeglichen wird. — Aus den Versuchen ergiebt sich ferner der bestimmteste Einfluss stärkereichen Futters, also namentlich der Kartoffeln auf Vermehrung des Butter- und Milchzuckergehalts. Nur wenn man die stickstoffhaltige Nahrung zu sehr vermindert, tritt natürlich auch hier eine Verminderung ein. — Die schottischen Milchwirthe füttern ihr Vieh mit Malzrückständen, welche Stärke und Gummi enthalten und die Butter liefern, mit Kartoffeln und Turnips, etwas Bohnen (welche das Casein geben) und lassen Branntweinschlempe (*pot ale*) nach Belieben trinken. Letztere giebt im Zucker und Alkohol Verbrennungsstoff und ausserdem ist es bekannt, dass ein mit anderen Bestandtheilen vermischtes Wasser und namentlich säuerliches, besser absorbirt wird und daher besser zu Verdünnung der Secretionen beiträgt, als reines Wasser. Der Einfluss des Bieres auf Milcherzeugung ist bekannt, und doch enthält das Bier kein Fett**.

---

* Die Verschiedenheit der Ansichten wird so lange bestehen, als man nicht einig ist über den Fettgehalt der Futterarten, nur hierin liegt die Differenz. D. Red.

** Ist bekanntlich von Vogel kürzlich darin nachgewiesen worden, wenngleich nur in geringer Menge. D. Red.

Digitized by Google

Was den Caseingehalt anlangt, so zeigen die Versuche auch hier eine deutliche Vermehrung mit dem Wachsen der stickstoffhaltigen Nahrung. Am fünften Tage wurde der geringere Stickstoffgehalt durch die grosse Menge der Milch ausgeglichen; auch am zweiten Tage ist die Milch stickstoffreicher, als der Nahrung entspricht. In diesen Fällen ist also das Casein aus den Bluthestandtheilen, d. h. auf Kosten der Substanz des Thieres vermehrt worden. Diese Erzeugung von Casein aus dem Blute wird offenbar durch lebhafte Respiration und Muskularthätigkeit begünstigt; man könnte sich das aus dem Einflusse der durch den Zerstörungsprocess frei werdenden Alkalien auf das Albumin erklären. In der That ist es Praxis der Milchwirthe, ihre Kühe, wenn sie vorzüglich Butter geben sollen, auf fette Weiden zu treiben, wo sie mit Ruhe fressen können; dagegen man sie, wenn es vorzüglich auf Käse abgesehen ist, auf arme Weiden führt, auf denen sie einestheils viel mehr herumgehen, und anderntheils eine viel grössere Menge Stickstoff verzehren müssen, wenn sie die erforderliche Menge Verbrennungsmittel zu sich nehmen wollen. In einer berühmten Käsewirthschaft bei Bridgewater, wo vorzüglicher Cheddar-Käse gemacht wird, treibt man die Kühe den Tag über auf magere Weiden und erhält so eine käsereiche Abendmilch, die Nacht über lässt man sie auf fetten Weiden ruhen und erhält so eine butterreichere Morgenmilch; die Vermischung beider giebt das zu Erzeugung dieser fetten Käse richtige Verhältniss.

Auch bei den Weibern lässt sich der Buttergehalt der Milch sehr vermehren. Der Verf. liess eine starke Pachtersfrau den 19ten Tag nach der Entbindung im Bett liegen, und nur Hafermehlbrei (*gruel*) verzehren. Die Milch des folgenden Tages enthielt 1,54 Casein, 4,3 Butter, 5,75 Milchzucker, 0,53 Salze und 87,88 Wasser.

Der Verf. fügt noch einige Bemerkungen über Verderbniss und Aufbewahrung der Milch hinzu. — Im Sommer bei warmer Luft erzeugt die erste Einwirkung des Sauerstoffs auf den Käsestoff schon ein Ferment, welches die Bildung von Milchsäure, die Verwandlung des Milchzuckers in Traubenzucker, die alkoholische und saure Gährung der Milch und die Coagulation des Käsestoffs bedingt. Die Milch wird also nur sauer und bleibt so mehre Tage lang zu Erzeugung von tadelfreier Butter und Käse geeignet. — Im Winter dagegen, wo die Temperatur zu niedrig für die Gährung ist, tritt sehr bald Fäulniss des Käsestoffs ein, die sich selbst durch nachherige Säuerung der Milch nicht aufhalten lässt, sondern auch den coagulirten Käsestoff ergreift. Daher der meist scharfe und ranzige Geschmack der im Winter erzeugten Butter. Daher überhaupt die allgemeine Regel: Wenn man eine sehr milde und sich lange so erhaltende Butter haben will, muss man den Käsestoff möglichst vollständig aus der Butter entfernen.

Das Eintreten der Fäulniss des Käsestoffs pflegt man in England häufig durch eine Operation zu verhüten, welche man *scalding* nennt; d. h. man verjagt die in der Milch enthaltene Luft durch Kochen und erhitzt so lange, bis sich ein zusammenhängendes Häutchen auf der

Digitized by Google

Milch bildet. Dies giebt dann die gegen den weitern Einfluss der Luft schützende Decke ab. Bei sorgfältiger Ausführung schützt dieses Verfahren die Milch auf 4—5 Tage vor der Verderbniss. Besser und sicherer ist es jedoch, die ganz frische, also bestimmt noch nicht von Fäulniss angesteckte Milch künstlich durch Erwärmung auf 38—43°, oder durch absichtlichen Zusatz von saurer Milch und Aufbewahrung bei + 15° in saure Gährung zu versetzen. Dieses Sauerwerden der Milch erreicht den Zweck vollkommen. — Eine allgemeine unerlässliche Bedingung zu Verhütung der Verderbniss der Milch ist endlich die scrupulöseste Reinlichkeit in den Milchwirthschaften, wie allgemein bekannt ist. (*Lond., Edinb. and Dubl. philos. Magaz.* 1843. *Octob. pag.* 281—297.)

Kleinere Mittheilungen.

Getrockneter Quittenschleim. Garot schlägt vor, sich die Bereitung und das ganz gleichmässige Ausfallen der Collyria, welche Quittenschleim enthalten sollen, dadurch zu erleichtern, dass man sich Quittenschleim vorräthig darstellt und trocknet und dann nach Bedürfniss verbraucht. Man soll zu dem Ende 100 Grm. Quittensamen in 3 Kil. Wasser von 50—60° mehrere Stunden lang zweimal hinter einander maceriren, durchseihen, auspressen, die Flüssigkeit bei gelinder Wärme auf ¼ abdampfen und dann im Trockenofen völlig eintrocknen. Man erhält so 10 Gr. einer durchsichtigen, fast farblosen, zerreiblichen Substanz, welche mit Wasser übergossen sogleich aufquillt und zu Schleim wird. 10 Centigr. dieses trocknen Schleims reichen hin, um 100 Gr. Wasser hinreichend schleimig zu machen. (*Bull. de thérap. XXIV. p.* 434.)

Syrop de sucs d'herbes (Kräutersaftsyrup): Man nehme gleiche Theile *Herba Cichor.* und *Fumar.*, zerstosse sie ohne Wasserzusatz, presse stark aus, lasse durch mässiges Kochen das Eiweiss coaguliren, filtrire, dampfe auf ¼ ab, setze dann das doppelte Gew. Zucker zu und koche vollends bis auf ⅛ ein, lasse dann erkalten und ersetze die verdampfte Flüssigkeit durch gleiche Theile kalt geklärten und filtrirten *Succus rec. expr. Chaerefol. et Nasturtii.* Ein angenehmes Ersatzmittel des gewöhnlichen Kräutersafts. (*Bull. de thérap. XXIV. p.* 436.)

Kohlensaure purgirende Orangeade. Das angenehmste aller gelinden Purgirmittel, in dem übrigens der Orangenblüthensyrup auch durch Himbeersyrup u. s. w. ersetzt werden kann, ist folgendes: ℞ *Crem. tart. solub.* grm. xxx, s. i. aq. font. q. s., filtra et adde *Syrup. flor. naph.* gr. C.; immitte in *lagenam Selterianam* et infunde l. a. *Aquae, volumen quadruplum acidi carbonici continentis* grm. D. Das Mittel ist natürlich in wohlverbundenen Flaschen aufzubewahren. (*Bull. de thérap. XXIV. p.* 436.)

Verbesserte Verpichungsmethode für Flaschen. Bekanntlich nehmen im Keller aufzubewahrende Flüssigkeiten leicht einen Korkgeschmack an, dem beugt auch das Verpichen der Flaschen nicht ganz vor, da es zwar die feuchte Luft aussen vom Kork abhält, aber doch nicht hindern kann, dass die

Digitized by Google

im obersten Theile der Flasche enthaltene feuchte Luft auf die löslichen Bestandtheile des Korks einwirke. Ausserdem fallen beim Oeffnen der verpichten Flaschen leicht Pechtheile hinein. — Folgende Verpichungsmethode ist vorzüglicher: Man umgiebt den Kork unten mit einem Zinnplättchen, drückt ihn nur wenige Linien in den Flaschenhals, schneidet glatt ab, umgiebt dann den Flaschenhals mit einem Stück geleimten Papiers, welches man festbindet und verpicht dann wie gewöhnlich. (*Bull. de thérap. XXIV. p.* 437.)

Kwosein oder Cossein nennt ST. MARTIN den von ihm aus den *Floribus Kwoso*, einem von ABBADIE aus Abyssinien gebrachten Bandwurmmittel, (ob identisch mit der *Brayera anthelminthica*, Centralbl. 1840. S. 12 und 412?) dargestellten eigenthümlichen Körper. Man erhält dasselbe, wenn man die Blüthen mit Alkohol von 36° 14 Tage lang macerirt, dann den Alkohol durch eine gleiche Menge destill. kalten Wassers deplacirt, und damit fortfährt, so lange noch etwas aufgenommen wird, darauf den Alkohol abdestillirt und alle vereinigten wässrigen Flüssigkeiten zur Extractconsistenz abdampft; dieses Extract in kaltem destill. Wasser wieder auflöst, das Ungelöste abfiltrirt und mit weingeisthaltigem Wasser abwäscht, trocknet, in kochendem Alkohol von 36° auflöst, filtrirt und zur Krystallisation bringt. Die Krystalle werden zwischen Fliesspapier ausgepresst und wo nöthig noch durch Thierkohle entfärbt. — Die so erhaltene Substanz bildet weisse, seidenartige Nadeln von styptischem Geschmack, welche sich in Alkohol und Aether, auch in Salzsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure ohne Zersetzung auflösen, in der Hitze schmelzen und sich end ich unter Verbreitung alkalischer übelriechender Dämpfe zersetzen. (*Bull. de thérap. XXIV. p.* 285.)

Anzeiger.

Die Gebühren für die Zeile oder deren Raum sind 2 Ngr. — Alle angezeigten Bücher sind durch ***Leopold Voss*** in ***Leipzig*** zu beziehen.

Folgende anerkannt vortreffliche Werke, welche als passende

WEIHNACHTSGESCHENKE FÜR APOTHEKER

anzuempfehlen sind, können durch alle Buchhandlungen bezogen werden.

Berthier, P., Handbuch der metallurgisch-analytischen Chemie. Nach dem Französischen bearbeitet und mit Zusätzen u. eignen Erfahrungen vermehrt von C. M. KERSTEN. 2 Bde., mit 6 Kupfert. gr. 8. 1835. 36. 8 *Rt.* 15 *Ngr.*

Biot, J. B., Lehrbuch der Experimentalphysik oder Erfahrungsnaturlehre. Durch Beschluss der Commission für den öffentlichen Unterricht als Lehrbuch in den öffentlichen Lehranstalten Frankreichs eingeführt. Zweite Aufl. der deutschen Bearbeitung. Mit Hinzufügung der neuern und einheimischen Entdeckungen von G. TH. FECHNER. 5 Bde. gr. 8. Mit BIOT's Bildniss und 23 Kupfertafeln. 1828. 1829. 4 *Rt.*

Choulant, Ludwig, Tafeln zur Geschichte der Medicin nach der Ordnung ihrer Doctrinen. Von den ältesten Zeiten bis zum Schlusse des achtzehnten Jahrhunderts. gr. Fol. 1822. 1 *Rt.* 25 *Ngr.*

— — Anleitung zur ärztl. Receptirkunst. Zweite, umgearbeitete Auflage. gr. 8. 1834. 18½ *Ngr.*

— — Anleitung zu dem Studium der Medicin. gr. 8. 1829. 26½ *Ngr.*

Davy, Humphry, Denkwürdigkeiten aus seinem Leben, herausgegeben von dessen Bruder JOHN DAVY. Deutsch bearbeitet von C. NEUBERT und eingeleitet von RUD. WAGNER. Mit DAVY's Portrait und einer Steindrucktafel. 4 Bde. 8. 1840. 5 *Rt.* 15 *Ngr.*

Digitized by Google

Dulk, Fr. Ph., synoptische Tabelle über die Atomgewichte der einfachen u. mehrerer zusammengesetzter Körper. (Aus dessen Commentar zur preuss. Pharmakopöe). Vierte Auflage. 4. 1839. 22½ Ngr.

Friedländer, L. H., Vorlesungen über die Geschichte der Heilkunde. gr. 8. 1839. 2 Rt. 15 Ngr.

Herschel, John F. W., Einleitung in das Studium der Naturwissenschaft. Nach dem Englischen von Dr. A. Weinlig. 8. 1836. 1 Rt. 15 Ngr.

Hünefeld, Fr. L., physiologische Chemie des menschlichen Organismus, zur Beförderung der Physiologie und Medicin, und für seine Vorlesungen entworfen. 2 Thle. gr. 8. 1826. 27. 3 Rt. 15 Ngr.

Magendie, F., Vorschriften zur Bereitung u. Anwendung einiger neuen Arzneimittel, als: der Brechnuss, der Morphinsalze, der Blausäure, des Strychnins, des Veratrins, der Chinaalkalien, des Emetins, des Jodins, des Jodinqueksilbers, des Blaustoff-Kaliums, des Crotonöls u. m. a. Aus dem Französischen. Sechste, von neuem verbesserte u. verm. Auflage, besorgt u. mit Anmerkungen u. Zusätzen versehen, von G. Kunze. gr. 8. 1831. 18½ Ngr.

Pharmacopoea borussica. — Die Preussische Pharmakopöe, übersetzt und erläutert von Fr. Ph. Dulk. Vierte, verm. u. verb. Auflage. 2 Bde. Mit 1 Kpfrtfl. u. Holzschnitten. gr. 8. 1839. 8 Rt. 22½ Ngr. Schreibpapier 11 Rt. 20 Ngr.

Radius, J., auserlesene Heilformeln zum Gebrauche für praktische Aerzte und Wundärzte. Mit Originalbeiträgen der berühmtesten klinischen Lehrer und Berücksichtigung der neuesten Bereicherungen der Arzneimittellehre herausgegeben. Zweite, umgearbeitete Auflage. 16. 1840. 1 Rt. 25 Ngr.

Soubeiran, E., Anleitung zur Verfertigung künstlicher Mineralwässer und ähnlicher Compositionen. Aus dem Franz. übersetzt und durch Zusätze, so wie die Formeln der vorzüglichsten deutschen Mineralwässer vermehrt. Mit 1 Steindrucktafel. 8. 1840. 15 Ngr.

Thenard, L. J., Lehrbuch der theoretischen und praktischen Chemie. Nach der vierten und fünften französischen Ausgabe übersetzt und vervollständigt von G. Th. Fechner. 7 Bde. gr. 8. 1825—28. 32 Rt.

Vogel, Jul., Beiträge zur Kenntniss der Säfte und Excrete des menschlichen Körpers im gesunden und kranken Zustande. 1r Bd. Anleitung zum Gebrauche des Mikroskopes, zur zoo-chemischen Analyse und zur mikroskopisch-chemischen Untersuchung überhaupt. Mit 3 Steindrucktafeln. gr. 8. 1841. 2 Rt. 20 Ngr.

Weinlig, C. A., Lehrbuch der theoretischen Chemie. Zum Gebrauche bei Vorlesungen und zur Repetition für Studirende. gr. 8. 1840. 4 Rt. 10 Ngr.

Leipzig. **Leopold Voss.**

Apothekeneinrichtung.

Für die **Zollvereinstaaten** übernehme ich bei ganzen vollständigen Einrichtungen in Glas-, Holz- und Porzellainbüchsen, die Versteuerung auf Glas mit 2 Ngr. (7 kr. Rchs. Mze.), auf weisses Porzellan 2½ Ngr. (9 kr. Rchs. Mze.) Holzbüchsen 3 Pfennige (1¼ kr. Rchs. M.) pr. Stück im Durchschnitte, wodurch sich jeder eine sichere Berechnung machen, und wenn die Herren Pharmaceuten Alles bei mir bestellen, sich des Vortheils einer durchaus gleichförmigen Schrift in **allen** Standgefässen versichert halten, und überzeugt sein dürfen, dass sie bei Glas- wenigstens ein Dritttheil, bei Porzellain- und Holzbüchsen ein Fünftheil im Preise gegen andere Bezugsquellen ersparen.

Der Ruf, den das böhmische Glas und Porzellain besitzt, und die vielseitige erworbene Erfahrung in dem Einrichtungsgeschäfte gewähren mir die Beruhigung, dass auch ferner meine Dienste allen Pharmaceuten willkommen sein werden.

W. Batka in **Prag.**

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Hirschfeld.**

Digitized by Google

Pharmaceutisches

Central Blatt.

9. Decbr. 1843. № 56.

Redaction: Dr. A. Weinlig.

INHALT. DOEPPING, über die Constitution der bernsteinsauren Salze. — Analytische Versuche über die Eisensäure, von DENHAM SMITH. — Bemerkungen über die Brodgährung und über den Stickstoffgehalt verschiedener Brod- und Mehlsorten, von ROB D. THOMSON. — Ueber die Benutzung der Blattstiele von *Rheum Rhaponticum*, zu Darstellung der Aepfelsäure, von EVERITT. — Ueber das Quecksilberjodür u. seine Anwendung, v. MIALHE. — GOBLEY's Elaïometre.

KL. MITTH. Ueber die Farbe der Kupferchloridlösungen, von E. SOLLY. — Darstellung des Cyans, nach ALEX. KEMP. — Auflöslichkeit des Goldes, Silbers und Kupfers in Cyankalium und Cyaneisenkalium.

DOEPPING, über die Constitution der bernsteinsauren Salze.

Bekanntlich hat FEHLING ein bernsteinsaures Bleisalz analysirt, aus dem er auf eine zweibasische Natur dieser Säure schloss. Aus FEHLING's Untersuchung über die Bernsteinunterschwefelsäure und den Untersuchungen von CAHOURS über die Zersetzung des Bernsteinsäureäthers durch Chlor scheint ebenfalls hervorzugehen, dass die Bernsteinsäure nicht $C_4 H_4 O_3 + H_2O$, sondern $C_6 H_6 O_5 + 3 H_2O$ u. die sogenannte wasserfreie Bernsteinsäure ein Analogon der Metaphosphorsäure sei. Der Verf. hat nun die meisten bernsteinsauren Salze sorgfältig untersucht und gefunden, dass sich aus der Constitution dieser Salze keine Berechtigung ergiebt, die Bernsteinsäure für mehrbasisch zu halten.

Die angewendete Säure war in der Officin des Herrn Apotheker ROEHR in Berlin aus Bernstein dargestellt worden; sie war von brauner Farbe und noch stark mit empyreumatischen Producten verunreinigt. Zu ihrer Reinigung wurden mehre Methoden angewendet.

1) Behandlung der wässrigen Lösung mit Chlorgas. Nach dem Abdampfen schoss die Säure in schwach gelblich gefärbten Krystallen an, die weder durch wiederholtes Umkrystallisiren, noch durch wiederholtes Behandeln mit Chlor, vollständig von diesem letzten Antheil färbenden Princips sich befreien liessen. Auf die Constitution der Bernsteinsäure übt das Chlor, man mag dasselbe noch so lange in der Wärme oder in der Kälte auf dieselbe einwirken lassen, keinen Einfluss.

Digitized by Google

2) Digestion mit Holzkohle. Giebt selbst bei mehrmaliger Wiederholung keine ganz farblose Säure. Die Kohle nimmt viel Säure auf.

3) Die Säure wurde ungefähr mit ihrem vierfachen Gewicht mässig concentrirter Salpetersäure bis zum Sieden erhitzt und einige Zeit in dieser Temperatur erhalten. Am zweckmässigsten nimmt man diese Operation in einer Retorte mit Vorlage vor. Hat man das Sieden der Flüssigkeit ungefähr eine halbe Stunde lang unterhalten, so sind Oel und Farbestoff, welche der rohen Bernsteinsäure anhängen, zerstört, und nach dem Erkalten des in eine Porzellanschale entleerten Retorten- und Vorlageinhalts, scheidet sich die Bernsteinsäure in vollkommen weissen und geruchlosen Krystallen ab. Man erhält durch die erste Krystallisation fast die ganze Menge der Säure wieder. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Wasser erhält man die Bernsteinsäure frei von Salpetersäure, welche ihr ziemlich fest adhärirt. Die Säure ist dann vollkommen rein. Sie stellt vollkommen farblose, prismatische Krystalle dar, die auf einem Platinbleche erhitzt sich ohne allen Rückstand verflüchtigen lassen, und in welchen, in Wasser gelöst, weder durch schwefelsaures Eisenoxydul, noch durch metallisches Kupfer, Salpetersäure nachgewiesen werden kann. Die krystallisirte, lufttrockene Säure verändert sich an der Luft nicht, bei 200° verliert sie eine geringe Menge hygroskopischen Wassers und besteht dann aus 1 Aequivalent wasserfreier Bernsteinsäure und 1 Aequivalent Wasser, welches durch Basen vertreten werden kann. Ihre Formel ist demnach: $C_4 H_4 O_3 + HO$, und das Atomgewicht derselben wasserfrei den Kohlenstoff zu 75,85 angenommen = 628,35.

Eben so wenig wie durch Chlor, erleidet die Bernsteinsäure durch Salpetersäure, selbst wenn diese im concentrirten Zustande und in der Wärme darauf einwirkt, eine Veränderung. Die Reinigung der rohen Bernsteinsäure durch Salpetersäure wurde schon von Marceau angegeben und von Leganu und Serbat als die beste Methode empfohlen.

Da durch die zuerst angeführten Reinigungsmethoden kein vollkommen reines Präparat zu erzielen war, wurde auch die auf jenem Wege nur halb gereinigte Säure auf die zuletzt beschriebene Weise einer vollständigen Reinigung unterworfen.

Die Alkalien bilden mit der Bernsteinsäure neutrale und saure Salze, von denen beide in Wasser und wässrigem Weingeiste leicht löslich sind. Sie ertragen bis auf die Ammoniaksalze eine ziemlich hohe Temperatur (bis gegen 230—240°) ohne zersetzt zu werden, und besitzen die merkwürdige Eigenschaft, Kalium- und Ammoniumplatinchlorid in nicht unbedeutenden Mengen zu lösen, so dass selbst aus einer weingeistigen Lösung der Kali- und Ammoniaksalze der Bernsteinsäure keine vollständige Fällung der Basen durch Platinchlorid bewirkt werden kann. — Auch eine weingeistige Lösung der Bernsteinsäure vermag Ammoniumplatinchlorid in solcher Menge aufzunehmen, dass die Flüssigkeit eine gelbe Farbe davon annimmt. — Unter sich gehen die bernsteinsauren Alkalien keine Verbindungen zu Doppelsalzen ein.

Digitized by Google

Die alkalischen Erden gehen mit der Bernsteinsäure nur neutrale Verbindungen ein, die zum Theil in Wasser löslich, zum Theil unlöslich sind. Saure Salze der alkalischen Erden, so wie Doppelsalze von ihnen mit den bernsteinsauren Alkalien existiren nicht. Die Bittererde, welche den Uebergang von den alkalischen Erden zu den sogenannten eigentlichen Erden bildet, bildet mit Bernsteinsäure und Kali ein Doppelsalz. Die Oxyde der Magnesiagruppe geben mit Bernsteinsäure Salze, denen das Hallhydratwasser fehlt.

Mit den Oxyden der sogenannten schweren Metalle scheint die Bernsteinsäure nur neutrale und basische Verbindungen in bestimmten und constanten Verhältnissen einzugehen, wenigstens tragen die bis jetzt für saure Salze gehaltenen nicht den Charakter einer chemischen Verbindung. Die Salze sind zum Theil in Wasser löslich, zum Theil nicht. Alle vertragen, ohne zersetzt zu werden, wie auch die Salze der alkalischen Erden, eine Temperatur bis 200°, manche derselben bis 230° und 240°.

Neutrales bernsteinsaures Kali. $KO\,\overline{S}^{*} + 2\,Aq.$ Wird eine Auflösung von Bernsteinsäure mit kohlensaurem Kali neutralisirt und die Salzlauge zur Krystallisation gebracht, so erhält man das bernsteinsaure Kali in meistentheils undeutlich ausgebildeten Krystallen, deren Form nicht bestimmbar ist. An der Luft zerfliesst das Salz, ist löslich in Weingeist, unlöslich in Aether, verliert bei 100° alles Wasser (16,2 p. c.), so dass es bis auf 200° erhitzt keine Gewichtsabnahme mehr erleidet. Schmilzt stärker erhitzt ruhig, ohne zu verdunsten, indem es sich zersetzt. Es enthält 40,39 p. c. Kali. Die Formel fordert 40,87 Kali und 15,59 Aq.

Saures bernsteinsaures Kali. $KO\,\overline{S} + HO\,\overline{S} + 4\,Aq.$ Sättigt man eine bestimmte Gewichtsmenge Bernsteinsäure mit kohlensaurem Kali und fügt der neutralen Salzlauge noch einmal so viel Säure zu, als zur Sättigung der Basis verwendet worden, so erhält man nach dem Abdampfen regelmässige Krystalle, welche durchsichtige, sechsseitige Säulen des ein- und eingliedrigen Systems darstellen, an der Luft nach und nach trübe werden, indem sie an der Oberfläche verwittern, sich in Weingeist und Wasser leicht lösen, feuchtes Lakmuspapier roth färben und, bei 100° getrocknet, alles Krystallwasser (18,07 p. c.) abgeben. Das Salz kann bis zu 230° ohne Zersetzung erhitzt werden, stärker erhitzt schmilzt es, indem es sich unter Verflüchtigung eines Theils von Bernsteinsäure zersetzt. Es enthält 24,46 Kali. Die Formel fordert 24,49 Kali und 18,67 Aq.

Neutrales bernsteinsaures Natron. $NaO\,\overline{S} + 6\,Aq.$ Man erhält es leicht krystallisirt in farblosen, durchsichtigen, rhomboidischen Säulen, wenn Bernsteinsäure in Wasser gelöst, mit kohlensaurem Natron gesättigt und die Lauge bei gelinder Wärme verdunstet wird. Es verliert sein Krystallwasser nicht leicht an der Luft, ist

* S bedeutet ein Aequivalent wasserfreier Säure, wie es durch die Formel $C_4\,H_4\,O_3$ ausgedrückt wird; H = 6,24.

Digitized by Google

leicht löslich in Wasser und wässrigem Weingeist, reagirt gegen feuchtes Lakmuspapier neutral, verliert bei 100° seinen Krystallwassergehalt vollständig, nämlich 39,85 p. c. Es enthält 22,92 p. c. Natron. Die Formel fordert 23,08 p. c. Natron und 39,83 Aq.

Saures bernsteinsaures Natron. $NaO\,\overline{S} + H_2O\,\overline{S} + 6$ Aq. wird erhalten, wenn man von zwei gleichen Theilen Bernsteinsäure den einen in Wasser gelöst mit kohlensaurem Natron neutralisirt, zu der Auflösung den andern Theil der Säure hinzugiebt und die Salzlauge bei gelinder Wärme zur Krystallisation verdunstet. Das Salz schiesst in deutlichen, sechsseitigen, zusammengedrückten Krystallsäulen des ein- und eingliedrigen Systems an, reagirt sauer, löst sich leicht in wässrigem Weingeist und Wasser, verwittert nur langsam an der Luft, verliert bei 100° sein Krystallwasser (32,68 p. c.) vollständig, und verhält sich in höherer Temperatur wie das saure bernsteinsaure Kali. Es enthält 15,89 p. c. Natron. Die Formel verlangt 32,33 Aq. und 16,06 Natron.

Neutrales bernsteinsaures Ammoniak. $N_2H_8O\,\overline{S}$ oder $AdH_4O + \overline{S}$. D. erhielt es durch Uebersättigen der Bernsteinsäure mit starker, kaustischer Ammoniakflüssigkeit und Verdampfen der Salzlauge über Aetzkalk unter einer Glocke, als ein in durchsichtigen, sechsseitigen Prismen krystallisirtes Salz, welches eine schwach saure Reaction besass, an der Luft beständig Ammoniak verlor, leicht löslich in Weingeist und Wasser war, nicht verwitterte und im lufttrocknen Zustande bei der Analyse folgende Resultate gab:

C	31,71	4 =	303,40	31,76
H	7,85	12 =	74,87	7,83
N	18,50	2 =	177,03	18,54
O	41,94	4 =	400,00	41,87
	100,00		955,30	100,00

Saures bernsteinsaures Ammoniak. $N_2H_8O\,\overline{S} + H_2O\,\overline{S}$ erhält man, wenn die Auflösung des neutralen Salzes in der Wärme verdunstet wird, oder wenn man eine bestimmte Menge Bernsteinsäure mit Ammoniak neutralisirt, eine, der zur Neutralisation der Basis angewendeten, gleiche Menge Säure zur Lösung giebt und zur Krystallisation verdunstet. Das Salz krystallisirt leicht in durchsichtigen, deutlich ausgebildeten, sechsseitigen Prismen des ein- und eingliedrigen Systems. Das Salz ist leicht löslich in Wasser und Weingeist, von saurer Reaction, an der Luft unveränderlich; bei 100° verlieren die Krystalle kaum einige Procente an Gewicht, über 140° erhitzt verdampft das Salz, indem es zum Theil zersetzt wird. Es besteht aus:

C	35,54	8 =	606,80	35,77
H	6,73	18 =	112,32	6,64
N		2 =	177,03	10,44
O		8 =	800,00	47,15
			1696,15	100,00

Digitized by Google

Ein krystallisirbares Doppelsalz, welches Kali und Natron in bestimmten stöchiometrischen Verhältnissen enthält, vermag die Bernsteinsäure nicht zu bilden. — Ob ein Doppelsalz, welches aus Natron und Ammoniak in bestimmten Proportionen besteht, existirt, wurde nicht untersucht.

Bernsteinsaurer Baryt. $BaO\,\overline{S}$. In einer concentrirten Lösung von Chlorbaryum bringt bernsteinsaures Natron sogleich einen weissen, krystallinisch-pulverigen Niederschlag hervor, der sich schnell absetzt und gut auswaschen lässt. Ist die Lösung des Barytsalzes verdünnt, so beginnt die Bildung des Niederschlags durch das bernsteinsaure Alkali erst nach einiger Zeit, schneller jedoch, wenn die Flüssigkeit erhitzt wird, oder wenn man ein wenig Flüssigkeit, in der bernsteinsaurer Baryt suspendirt ist, hinzufügt. Das Salz reagirt neutral, ist sowohl in Wasser als auch in einer Lösung von Bernsteinsäure und Kali sehr schwer löslich, leichter in heisser Essigsäure, leicht in verdünnter Salz- und Salpetersäure, unlöslich in Weingeist und Ammoniak. Bis zu 200° erhitzt, verliert das lufttrockne Salz nur wenige Milligramme, ohne selbst eine Veränderung in seiner Constitution zu erfahren. Es enthält 60,49 BaO (Rechnung 60,36).

Ein saures bernsteinsaures Barytsalz existirt nicht. Wenn man eine Lösung von saurem bernsteinsauren Natron mit Chlorbaryum versetzt, so erhält man in der Kälte keinen Niederschlag, beim Erwärmen und Verdunsten der Flüssigkeit scheidet sich ein krystallinisches weisses Pulver ab, das nach dem Auswaschen und Trocknen die Zusammensetzung und Eigenschaften des neutralen Salzes hat.

Bernsteinsaurer Strontian. $SrO\,\overline{S}$. Wurde wie das Barytsalz dargestellt, und stellt ein weisses Pulver dar, welches schwer in Wasser, leichter in Essigsäure löslich und wasserfrei ist. Es enthält 50,21 Strontian (Rechnung 50,74).

Bernsteinsaurer Kalk. $CaO\,\overline{S} + 3$ Aq. Wird eine nicht allzu concentrirte Lösung von Chlorcalcium mit einer Lösung von neutralem bernsteinsaurem Natron versetzt, so bemerkt man keine Veränderung in der Flüssigkeit, nach längerem Stehen scheiden sich aber undeutlich spiessige Krystalle ab, die eine neutrale Reaction gegen Lakmuspapier besitzen, sich in Wasser und Essigsäure, jedoch nicht leicht, lösen, reichlich von einer Lösung von Bernsteinsäure, besonders in der Wärme, aufgenommen werden, sich mit Leichtigkeit in verdünnter Salpeter- und Salzsäure lösen und unlöslich in Weingeist sind. Im lufttrocknen Zustande verliert das Salz sein Krystallwasser, wenn es auf 100° erhitzt wird, bis auf eine geringe, bei weitem nicht einem Aequivalent gleichkommende Menge; vollständig bei 120°—130°, so dass dasselbe bis auf 200° erhitzt dann nicht mehr an Gewicht abnimmt. Es gab 26,08 Aq und 26,74 Kalk; die Formel fordert 26,93 Kalk und 25,54 Aq.

Der neutrale bernsteinsaure Kalk löst sich in einer Lösung von Bernsteinsäure bei Anwendung von Wärme leicht auf. Nach dem Erkalten schieden sich aus der Flüssigkeit eine grosse Menge glänzen-

Digitized by Google

der, durchsichtiger, deutlich ausgebildeter Krystalle des drei- und einaxigen Krystallisationssystems, die eine saure Reaction besassen, sich in Wasser, wiewohl etwas schwer lösten, etwas löslich in Weingeist waren, von demselben an der Oberfläche getrübt wurden, und an der Luft unveränderlich blieben. Das wiederholt mit Weingeist digerirte und bei 200° getrocknete Salz hat aber ganz die Zusammensetzung des neutralen. Also giebt es kein constantes saures Kalksalz.

Mit den bernsteinsauren Salzen der Alkalien vermögen die bernsteinsauren Salze der alkalischen Erden keine Doppelsalze zu geben. Löst man frisch gefällten kohlensauren Kalk in saurem bernsteinsaurem Natron auf und verdunstet die Lösung, so scheidet sich bernsteinsaurer Kalk ab, dessen Krystalle die Form des neutralen bernsteinsauren Kalkes besitzen, dem bernsteinsaures Natron durch Waschen mit Wasser und Weingeist entzogen werden kann. Eben so verhielt sich das saure bernsteinsaure Kali gegen bernsteinsauren Kalk. Frisch gefällter kohlensaurer Baryt oder Strontian, mit einer Lösung von saurem bernsteinsaurem Kali oder Natron erwärmt, werden zum Theil zersetzt, ohne sich jedoch zu lösen. Bringt man Barytwasser zu einer Lösung von saurem bernsteinsaurem Kali oder Natron, so entstehen, wenn die Lösungen der Salze concentrirt sind, Niederschläge, die nichts Anderes als bernsteinsaurer Baryt sind.

(Beschluss folgt.)

Analytische Versuche über die Eisensäure, von Denham Smith.

Noch ehe die Beobachtungen von Fremy und Poggendorff bekannt waren, hatte der Verf. die Bemerkung gemacht, dass man, wenn der Rückstand von der Calcination des Blutlaugensalzes in verschlossenen Gefässen mit kohlensaurem und salpetersaurem Kali geschmolzen und die Masse mit Wasser behandelt wird, eine amethystrothe — aber ganz manganfreie — Lösung erhält, welche sich ziemlich schnell unter Entwicklung von Sauerstoffgas und Absatz von Eisenoxyd zersetzt. Die genannten Untersuchungen haben gezeigt, dass der Grund dieser Erscheinung in der Eisensäure liegt. Der Verf. hat sich weiter mit dieser Säure beschäftigt und analytische Versuche mit dem Kali- und Barytsalze angestellt, welche die, dem Verf. noch unbekannten Versuche von H. Rose bestätigen.

Der Verf. stellt sich sein eisensaures Kali folgendergestalt dar: Käufliches Eisenoxyd wird durch Waschen mit kochendem W. von allem schwefels. Natron befreit, getrocknet u. zum dunkeln Rothglühen erhitzt, dann mit dem vierfachen Gewichte reinen trocknen Salpeters in Pulvergestalt innig gemengt, das Gemenge in einen Tiegel gebracht, der dadurch nur zur Hälfte gefüllt wird, der Tiegel gut verschlossen und

Digitized by Google

nur einige kleine Oeffnungen für das Entweichen von Gas gelassen, darauf aber das Ganze, bei Anwendung von 6—8 Unzen, eine Stunde lang zum vollen Rothglühen erhitzt. Hat man die Temperatur richtig inne gehalten, so erhält man eine röthlichbraune poröse Masse, die man noch heiss pulvern muss (weil sie an der Luft deliquescirt) und die sich dann in verschlossenen Gefässen ohne nachweisbare Veränderung aufbewahren lässt.

Will man diesen Körper in Wasser auflösen, so muss man eiskaltes Wasser anwenden und während der Auflösung gut abkühlen, wenn man nicht durch die Erhitzung der Flüssigkeit viel an Eisensäure verlieren will. Lässt man dann einige Minuten absetzen und giesst klar ab, so erhält man eine tief amethystrothe, fast undurchsichtige Lösung, welche kaum Spuren von Eisenoxyd suspendirt hält. Filtriren darf man nicht. Diese Lösung wird, besonders schnell in der Wärme, unter Entwicklung von Sauerstoff allmälig zersetzt; Schwefelsäure und Salpetersäure entwickeln Sauerstoff und geben Eisenoxydsalze, Oxalsäure entwickelt Kohlensäure, Salzsäure und Chlor; die Salze der Erden werden nicht gefällt, mit Ausnahme der Barytsalze, welche einen carmoisinrothen Niederschlag veranlassen, der sich auswaschen und ohne Veränderung bei 100° trocknen lässt. Aus Nickel-, Kobalt-, Mangansalzen werden die Hyperoxyde gefällt; mit den Zink- und analogen Salzen entsteht unter Sauerstoffentwicklung eine Fällung der Oxyde.

Wenn man durch diese amethystrothe Lösung oder eine concentrirte Kalilauge, in welcher Eisenoxydhydrat suspendirt ist, lange genug Chlorgas leitet, so erhält man eine purpurrothe Lösung, welche sich zwar auch allmälig zersetzt, aber doch viel langsamer und selbst die Gewinnung eines rothen, jedoch vom beigemengten Eisenoxyd nicht gut zu befreienden Kalisalzes durch Abdampfen gestattet. Der Verf. glaubt, dass in dem rothen Kalisalze eine noch sauerstoffreichere S. des Eisens enthalten ist, als im amethystfarbigen.

Ausser diesen beiden Salzen giebt es noch ein smaragdgrünes Salz des Eisens, was eine Säure zu enthalten scheint, die zwischen der Eisensäure und dem Eisenoxyd inne steht. Es bildet sich, aber stets gleichzeitig mit dem amethystrothen Salze, wenn man bei der eben beschriebenen Darstellung der Eisensäure nur die Hälfte Salpeter (am besten Natronsalpeter) anwendet. Es lässt sich von der rothen Verbindung nicht scharf trennen, da es aber weit stabiler ist, als das rothe Salz, so bleibt es am längsten in der Lösung zurück. Es hält sich ziemlich lange, selbst bei der Wärme unzersetzt, und seine Lösung lässt sich, wenigstens ohne gänzliche Zerstörung, filtriren. Im Uebrigen verhält es sich gegen Säuren und Salze dem amethystrothen Salze ähnlich. Durch Chlor wird es rasch in das purpurrothe Salz übergeführt. Der Verf. ist mit Fortsetzung seiner Versuche über diese grüne Verbindung beschäftigt.

Seine analytischen Versuche über die Säure des amethystrothen Salzes stellte der Verf. mit dem Kalisalze und dem Barytsalze an. 1) Untersuchung des Kalisalzes: Die auf oben angegebene

Digitized by Google

Art dargestellte rothbraune Masse wurde auf beschriebene Weise in eiskaltem Wasser gelöst, kurze Zeit absetzen gelassen, dann die Lösung klar abgegossen und eine bestimmte Quantität davon in eine Retorte gebracht, deren Rauminhalt incl. des Halses genau bekannt war; so dass man also auch die Menge der im Apparate enthaltenen atmosphärischen Luft kannte. Nun wurde der Retorteninhalt schnell erhitzt und im Sieden erhalten, so lange sich Gas entwickelte, das Gas über Wasser aufgefangen und, nachdem der Apparat abgekühlt war, gemessen, das erhaltene Maass aber mit den nöthigen Correctionen für Temperatur und Barometerstand versehen und um das Maass der im Gefässe enthalten gewesenen atmosphärischen Luft vermindert. Das Gewicht des Sauerstoffs wurde dann aus dem so corrigirten Gasvolumen berechnet. Aus der Flüssigkeit wurde das abgesetzte Eisenoxyd abgeschieden, in Salzsäure gelöst und wie gewöhnlich bestimmt. Die Resultate von 7 Versuchen waren folgende:

Corrigirtes Gasvolum.	Gewicht des Sauerstoffs.	Eisenoxyd.	Total. des Sauerstoffs.	Eisen.
12,3 c''	4,2 Grain	16,4	9,12	11,48
9,88	3,37	12,6	7,15	8,82
13,03	4,45	16,8	9,49	11,76
5,21	1,78	7,2	3,94	5,04
14,70	5,03	22,3	11,72	15,61
7,58	2,59	10,6	5,77	7,42
33,41	11,41	42,0	24,01	29,40
96,11	32,83	127,9	71,20	89,53

Diess giebt also im Mittel auf 28 Eisen (1 Aeq.) 22,27 Sauerstoff (3 Aeq. = 24).

2) **Untersuchung des Barytsalzes.** Das Salz wurde dargestellt durch Fällung des amethystrothen Kalisalzes mit Chlorbaryum in verschlossenen Gefässen, Auswaschen desselben mit luftfreiem Wasser und Trocknen bei 100°, alles unter möglichstem Luftausschluss. Es ist dunkelcarmoisinroth, wird im feuchten Zustande von Säuren zersetzt (am langsamsten von Schwefelsäure) und giebt in starker Hitze Wasser und Sauerstoff aus. — Man füllte nun eine dünnwandige, enghalsige Flasche von etwa 4 Unzen Inhalt, zur Hälfte mit verdünnter Salpetersäure, trug in dieselbe allmälig eine gewogene Menge des Barytsalzes ein, wobei sich Sauerstoffgas entwickelte, liess 24 Stunden stehen und bestimmte dann den Gewichtsverlust = Sauerstoff; die Flüssigkeit wurde abgedampft, der Rückstand wieder aufgelöst (wobei etwas Kieselerde und schwefels. Baryt zurückblieb) und aus der Lösung wie gewöhnlich der Baryt und das Eisenoxyd bestimmt. Der Wassergehalt wurde besonders durch den Gewichtsverlust bestimmt, den das Salz erlitt, als man es vorsichtig bis zum Grünlichwerden erhitzte. Die Resultate dreier auf diese Art angestellter Analysen waren folgende:

Digitized by Google

				Mittel	Rechnung	
Ba O	16,14	24,78	17,75	19,56	1	20,60
Fe_2O_3	8,88	15,27	10,77	11,64	$^1/_2$	14,06
O	3,27	4,31	3,06	3,35	$1^1/_2$	
Aq	2,09	2,63	2,20	2,31	1	2,40
	30,38	46,99	33,78	37,06		37,06

Es kann also wohl kein Zweifel mehr sein, dass die Eisensäure = Fe O_3 ist. (*Lond. Edinb. and Dubl. philos. Mag*, 1843. *Sept. pag.* 217—225.)

Bemerkungen über die Brodgährung und über den Stickstoffgehalt verschiedener Brod- und Mehlsorten, von Rob. D. Thomson.

Man pflegt bekanntlich die Anwendung der durch Sauerteig oder Hefe hervorgebrachten Gährung auf Bereitung des Brodes als etwas ganz unerlässliches anzusehen und die verschiedenen Vorschläge, ungegohrnes Brod durch Kohlensäureentwicklung aus kohlens. Natron und Salzsäure, die man (nach Henry's und Colquhoun's Vorschlägen und Versuchen) in den Teig bringt, porös zu machen, als nachtheilig und ungeeignet zu Erzeugung eines gesunden Brodes zu verwerfen. Bei näherer Betrachtung ergiebt sich aber das Irrige dieser Behauptung. Abgesehen davon, dass man z. B. in ganz Schottland, in vielen Gegenden Indiens u. s. w. nur ungegohrnes Brod kennt, dass die Juden während einer Woche jeden Jahres nur ungegohrnes Brod essen, dass aller Schiffszwieback ungegohren ist, und doch die praktische Erfahrung irgend einen Nachtheil für die Ernährung hier nicht nachgewiesen hat, zeigt uns schon die theoretische Betrachtung das Wahre. Die chemische Zersetzung im Teige selbst nämlich kann offenbar nicht der Zweck der Brodgährung sein, da ja durch dieselbe nicht allein der Zucker, sondern in Folge der Hefenbildung, ganz wie bei Gährung der Bierwürze, auch ein Theil des Klebers zerstört wird, also ein offenbarer Verlust an nährender Substanz entsteht, welcher nach des Verf. Versuchen etwa 6,5 p. c. beträgt, so dass man aus einem Sack Mehl 100 gegohrne, aber 107 ungegohrne Brode derselben Grösse und Schwere machen kann. Dieser offenbare Verlust ist also sicher nicht der Zweck, sondern ein nothwendiger Uebelstand, der sich mit der Erreichung des wahren Zwecks, der mechanischen Auftreibung des Brodes, hier verknüpft. In der That kann man sich sehr leicht überzeugen, dass nasser Mehlteig sehr unverdaulich ist, während derselbe, nachdem er auf irgend eine Art porös geworden ist, sehr gut verdaut wird. Es kommt also Alles auf die mechanische Auflockerung hinaus, die am besten durch eine Gasentwicklung im Innern der Teigmasse, der man dann durch das Backen,

Digitized by Google

wobei auch das überflüssige Wasser entfernt wird, ein Ende macht, hervorgebracht werden kann. Nun muss aber doch offenbar eine Methode, welche diess ohne Verlust an nährender Substanz erreicht, die vorzüglichere sein. In der That hat auch der offenbare Gewinn an Mehl, welcher aus vergleichenden Versuchen hervorging, dazu beigetragen, dass sich jetzt in England die Bäcker häufiger des durch kohlensaures Natron und Salzsäure — durch deren Verbindung gerade das erforderliche Kochsalz in das Brod kommt — zum Gehen gebrachten Teiges bedienen. Der Verf. empfiehlt zu diesem Ende nach seinen Versuchen als ganz vorzüglich und sicher nicht im Entferntesten zersetzend auf einen der Mehlbestandtheile wirkend, die Anwendung von Ammoniakalaun und kohlensaurem Ammoniak. Ein solcher Teig geht sehr gut, nach dem Urtheile praktischer Bäcker so gut, wie der beste gegohrne Teig, und bei dem nachherigen Ausbacken wird das Ammoniak vollständig ausgetrieben. Näheres über die von ihm angewendeten Verhältnisse theilt der Verf. jedoch nicht mit.

Diese Untersuchungen gaben Veranlassung zu vergleichenden Analysen verschiedener Mehl- und Brodsorten, wobei die mechanische Trennung, die einzige, welche für praktische Zwecke brauchbare Resultate giebt, wesentlich nach Beccaria ausgeführt wurde. Der Verf. bemerkt bei dieser Gelegenheit, dass Beccaria schon 1742 in einer Mittheilung an die Akademie zu Bologna den Satz aufgestellt habe: Die Zusammensetzung des menschlichen Körpers ist wesentlich dieselbe, wie die seiner Nahrungsmittel. Die eigentliche nährende Kraft der Mehl- und Brodsorten bestimmte man jedoch, von den bekannten Betrachtungen ausgehend, durch Ausmittelung des Stickstoffgehalts nach Varrentrapp und Will. Die hierbei erlangten Resultate, welche sich auf bei 100° getrocknete Substanzen beziehen, waren folgende:

	Stickstoff.	Stickstoffhaltige Körper*.	Aequivalent.
Schwarzes Brod aus Naumburg a. d. S., von 1841.	2,639 p. c.	16,49 p. c.	100,0
Weisses Brod aus Dresden	2,289	14,30	115,3
Weisses Brod aus Berlin	2,275	14,21	116,0
Ungegohrnes Brod aus Glasgow	2,144	13,39	123,1
Mehl aus Canada	2,200	13,81	117,2
Mehl aus Essex	1,975	13,59	121,3
Mehl aus Lothian	1,968	12,30	134,1
Mehl aus den vereinigten Staaten	1,820	11,37	145,0

Da das letzte Resultat auffallend gering war, so controlirte man es durch die mechanische Analyse und fand dabei in dem nordamerikanischen Mehle 68,73 Stärke, 9,93 Kleber (Fibrin, Casein, Fett) 1,06 Eiweiss, 4,60 Gummi, 1,24 Zucker, 14,44 Wasser, also 10,99 p. c. stickstoffhaltige Körper, wodurch obiges Resultat bestätigt wird.

---

* Proteinverbindungen.

Digitized by Google

— Da übrigens in obigen Bestimmungen unter den stickstoffhaltigen Körpern das Eiweiss mit vorkommt, ein Körper, der für die Beurtheilung der Güte des Mehls zum Brodbacken nach älterer Methode gar nicht in Betracht gezogen zu werden pflegt, so ist es wohl möglich, dass die Bäcker in praktischer Beziehung die Mehlarten ganz anders klassificiren würden, als oben geschehen ist. Nach obiger Tabelle gebührt dem deutschen Brode unbedingt der Vorzug. (*Lond. Edinb. and Dubl. philos. Magaz.* 1843. *Nov. p.* 321—326.)

Ueber die Benutzung der Blattstiele von *Rheum Rhaponticum* zu Darstellung der Aepfelsäure, von Everitt.

Henderson glaubte früher in den Blattstielen von *Rheum Rhaponticum* (welche in England ihres angenehm säuerlichen Geschmacks wegen viel auf den Markt kommen als *Garden Rhubarb*) eine eigenthümliche Säure, *Rheumic acid*, entdeckt zu haben. Lassaigne zeigte später, dass dieselbe nur Oxalsäure sei. Beide untersuchten nun den durch Kalk im Safte entstehenden Niederschlag, wobei der saure äpfelsaure Kalk in der Flüssigkeit blieb und ihnen entging*. Der Verf. stellte die Aepfelsäure auf folgende Art aus den Blattstielen dar:

Die Blattstiele wurden von der farbstoffreichen Oberhaut befreit, zerschnitten, in Segeltuch ausgepresst, wobei sie 62,5 p. c. ihres Gewichts Saft lieferten und eine Faser zurückliessen, die nach dem Trocknen nur 4 p. c. des Ganzen betrug. Der Saft war hellgrün, sehr sauer, und von verschiedenem spec. Gew. je nach der Dicke und dem Alter der Stiele und dem Zeitpunkte der Pressung, im Allgemeinen 1,015—1,022; unmittelbar abgedampft giebt der Saft Krystalle von saurem oxalsaurem Kali. Einige Pinten dieses Safts wurden mit doppeltkohlensaurem Kali vollständig neutralisirt, wobei sich eine kleine Menge einer grünlichen Substanz abschied, die abfiltrirt wurde. Man verbrauchte zur Sättigung von 4000 Gran Saft von 1,012 65 Gr. kryst. doppeltkohlensaures Kali, bei einem spec. Gew. von 1,023 aber 93 Gr.

Das Filtrat wurde mit reinem salpetersaurem Kalk versetzt und zum Kochen erhitzt; dadurch wurde die Oxalsäure vollständig gefällt und man erhielt 24,2 Gr. bei 100° getrocknetem oxalsaurem Kalk. Dem Filtrate wurde nun salpetersaures Blei zugesetzt, wodurch sich ein schwerer häufiger Niederschlag bildete, auf dessen Oberfläche sich am andern Tage einige von den Blättchen erzeugt hatten, welche das

---

* Hier täuscht sich Everitt; Donovan war es, der Henderson's *rheumic acid* für Oxalsäure erklärte. Lassaigne giebt schon ausser der Oxalsäure auch die Aepfelsäure als Bestandtheil an, aber freilich entging ihm die grosse Quantität der letzteren. D. Red.

Digitized by Google

äpfelsaure Blei charakterisiren. Der Niederschlag wurde mit der Flüssigkeit zum Kochen erhitzt, dann stehen gelassen und decantirt; die klare Flüssigkeit gab beim Erkalten Krystalle; der ganze Niederschlag aber wurde gehörig ausgewaschen. Etwa $^2/_3$ des Niederschlags wurden nun durch verdünnte Schwefelsäure versetzt, das schwefelsaure Blei abfiltrirt, dann das letzte $^1/_3$ des Niederschlags mit dem Filtrat angerührt und durch Schwefelwasserstoff das Blei abgeschieden. Nach Abfiltrirung des Schwefelbleis hatte man eine klare Lösung von Aepfelsäure, die man im Wasserbade und unter der Luftpumpe zur dicken Honigconsistenz brachte. Die so erhaltene Aepfelsäure enthält jedoch immer noch etwas Citronensäure, welche sich mittels Baryt abscheiden lässt. Weinsäure ist nicht vorhanden. 4000 Gr. des ausgepressten Safts, abgedampft und eingeäschert, geben 29,2 Gr. Asche, wovon 28,4 in Wasser löslich. Das Unlösliche ist Kieselerde, die löslichen Salze sind meist kohlensaures Kali (aus pflanzensaurem entstanden), Chlorkalium, schwefelsaures und phosphorsaures Natron.

In einer Gallone des ausgepressten Saftes von 1,022 spec. Gew. sind hiernach enthalten 11139,2 Grain trockne Aepfelsäure mit etwas Citronensäure, 320,6 Gr. Oxalsäure, und 229,6 Gr. Asche.

Zu Gewinnung der Aepfelsäure im Grossen würde man daher am besten den ausgepressten Saft der Blattstiele mit Kalkmilch bis zur schwach alkalischen Reaction versetzen, aufkochen, den oxalsauren Kalk abfiltriren, das Filtrat aber mit salpetersaurem Blei fällen. Das äpfelsaure Blei ist in Wasser ziemlich löslich, man kann es daher durch Erhitzen mit Wasser und Erkaltenlassen nur sehr allmälig krystallisiren, weil beim Erkalten nur wenig niederfällt. Setzt man dagegen dem Wasser 2 p. c. Essigsäure oder Aepfelsäure zu, erwärmt im Wasserbade auf etwa 70°, rührt den Bleiniederschlag hinein und lässt dann erkalten, so erhält man weit mehr Krystalle auf einmal. Man hüte sich jedoch, das Bleisalz mit Wasser bis zum Kochen zu erhizzen, es verliert dann 2 von seinen Wasseratomen, bäckt wie ein Teig zusammen, und wird fast ganz unlöslich in Wasser. Aus dem krystallisirten Bleisalze erhält man dann die Aepfelsäure durch Zersezzung mit Schwefelsäure und Schwefelwasserstoff wie oben. (*Lond. Edinb. and Dubl. phil. Mag.* 1843. *Nov. p.* 337—331.)

Ueber das Quecksilberjodür und seine Anwendung, von Mialhe.

Mialhe ist bekanntlich im Allgemeinen der Ansicht, dass ein an sich unlösliches Heilmittel nur dadurch wirksam werden könne, dass es zersetzt, oder durch Concurrenz der im Magen befindlichen Säuren, oder des im Darmsafte befindlichen freien Alkalis, oder endlich der im ganzen Digestionsapparate überall vorkommenden löslichen Salze auflöslich gemacht wird. So ist ihm also Calomel ein an sich

Digitized by Google

ganz unwirksames Mittel, welches nur wirkt, in sofern es entweder schon Antheile von Sublimat enthält oder im Magen in Sublimat übergeführt wird. Da nun diese Bedingungen nicht immer ganz dieselben sind, so wirkt auch das Calomel nicht immer gleich. Das Quecksilberjodür ist nun hierin dem Calomel ganz analog, daher wirkt es auch im Ganzen schwach und milde; wenn es aber hier und da weit bedeutendere Wirkungen äussert, so hat diess nach M. allemal seinen Grund darin, dass es entweder beträchtliche Beimengungen von Jodid enthielt, oder dass man es in Verbindung oder gleichzeitig mit Jodkalium anwendete, welches bekanntlich sogleich eine Zersetzung des Quecksilberjodürs in Jodid und Quecksilber veranlasst. Will man also der milden Wirkung des Jodürs versichert sein, so darf man durchaus nicht gleichzeitig mit, oder kurz vor und nach der Anwendung desselben Jodkalium anwenden und zweitens muss man sich eines jodidfreien Präparats bedienen. In letzterer Beziehung ist nun Folgendes zu bemerken:

Nach der vom französischen Codex adoptirten Berthemot'schen Methode, wonach Jod und Quecksilber in den zur Jodürbildung erforderlichen Verhältnissen mit etwas Alkohol zusammengerieben werden, wird stets ein jodidhaltiges Präparat erhalten, wie man sich durch Prüfung des alkoholischen Auszugs mit Schwefelwasserstoff überzeugen kann. Dieser Jodidgehalt ist sehr verschieden, er kann nach Thierry bis 9 p. c. steigen. Im Allgemeinen kommen zwei Varietäten des Quecksilberjodürs vor, ein grünlich-gelbes, neutrales, und ein gelblich-grasgrünes, basisches. Letzteres erhält man leicht, wenn man 100 Theile Quecksilber mit nur 50 anstatt 62 Th. Jod zusammenreibt. Gerade dieses Letztere findet sich am häufigsten. Es enthält weit weniger Jodid, als das neutrale, nach dem Codex dargestellte Präparat, und wird daher vorgezogen. Diess würde ganz recht sein, wenn man kein Mittel hätte, das Jodür des Codex von seinem Jodidgehalte zu befreien. Diess ist aber sehr leicht; es genügt, das Jodür mit heissem Alkohol auszuwaschen, bis letzterer durch Schwefelwasserstoff nicht mehr getrübt wird. Diese letztere Regel wird daher nie zu vernachlässigen sein und die Aerzte werden wohl thun, stets mit Alkohol ausgewaschnes Quecksilberjodür vorzuschreiben. (*Bull. de thérap. XXIV. pag.* 357—359.)

Gobley's Elaïometre.

Dieses Instrument ist abermals weiter nichts, als eine Oelwaage, eingerichtet für die Prüfung des Olivenöls auf Verfälschung mit Mohnöl, und basirt auf die Annahme eines constanten specifischen Gewichts der verschiedenen Oele. Es hat eine ziemlich grosse Kugel und sehr dünne Spindel, welche dergestalt graduirt ist, dass sie bei 12,5° C (10° R.) in reinem Mohnöl auf 0° einsinkt, in reinem Baumöl dagegen auf 50°. Mialhe versichert, dass bei wiederholten Proben mit reinen Oelen

Digitized by Google

das Instrument constant bis zu denselben Punkten eingesunken sei. Will man ganz genaue Proben machen, so sind sie natürlich bei der Temperatur anzustellen, für welche die Scala aufgestellt wurde. Man stellt zu dem Ende den mit dem Oele gefüllten Probircylinder so tief in ein Wasserbad, dass das Wasser ausserhalb so weit reicht, als nach Einsenkung des Instruments das Oel innerhalb reichen würde, und bringt nun mit Hülfe zweier guter Thermometer, deren eins in Wasser, das andere im Oele steht, durch Erwärmung oder Abkühlung des umgebenden Wassers (je nach den Umständen) die Temperatur des Oels genau auf 12°,5 C (10° R); taucht dann das Instrument, ohne dass es die Wände berührt, ein und hilft, um die Reibung zu überwinden, durch Herabdrücken mit dem Finger nach, bis das Instrument einen bleibenden Stand gewonnen hat, auf den es wieder zurückkehrt. Dann liest man den Grad ab, welcher genau im Niveau des Oeles steht, indem man sich vor einer Täuschung durch die gekrümmte Oberfläche hütet. Nach jedem Gebrauche ist das Instrument sorgfältig zu reinigen. — Da indessen die jedesmalige Anstellung des Versuchs genau bei derselben Temperatur ziemlich umständlich ist, so kann man sich auch durch eine Correction helfen. Gobley hat gefunden, dass man die Angaben der Spindel für jeden Temperaturgrad C über 12°,5 um 3,6 Grade zu vermindern, oder im Gegentheile zu vermehren hat; für jeden Grad R beträgt die Differenz 4,5 Grade. So zeigt also reines Olivenöl bei 20° C oder 15° R 72,5° an der Spindel des Instruments. Nach dieser Correction sind die Angaben des Instruments bei jeder Temperatur ziemlich genau. — Es ist nun klar, dass jedes Resultat zwischen 0° und 50° anzeigt, man habe es mit einer Mischung von Baumöl und Mohnöl zu thun, und dass die Menge des Mohnöls um so grösser ist, je näher die Angabe dem Nullpunkte rückt. Mialhe will sich durch Versuche mit absichtlich dargestellten Gemengen überzeugt haben, dass die auf solche Art erhaltenen Resultate selbst quantitativ sehr genau sind.

Man könnte nun diesem Instrumente zwei Einwürfe machen (den allgemeinen der nicht hinreichenden Beständigkeit im spec. Gewichte der Oele und der zu geringen Differenzen zwischen den einzelnen Oelen macht M. natürlich nicht), nämlich erstens den, dass es zu empfindlich sei, indem die durch 1° R hervorgebrachte Veränderung schon 9 p. c. Mohnöl in der Wirkung gleich ist, so dass man also durch einen kleinen Fehler der angewendeten Thermometer grossen Irrthümern ausgesetzt sei. Dieser Einwand fällt aber weg, sobald man sich nur ganz genauer Instrumente bedient. Der höhere Preis guter Instrumente kann hier wenig in Betracht kommen, da man sich derselben sehr lange bedienen kann. — Zweitens aber ist es Thatsache, dass die durch Gährung gewonnenen Baumöle specifisch leichter sind, als die durch blosse Pressung gewonnenen, und dass man daher ein solches Oel mit ziemlich viel Mohnöl versetzen kann, ehe es am Instrumente geringere Grade zeigt, als reines gutes Baumöl. Hiergegen ist aber zu bemerken, dass die durch Gährung gewonnenen Baumöle einen so bestimmten Geschmack haben, der durch keinen Mohnölzu-

Digitized by Google

setz masquirt wird, dass eine Verkennung dieses Umstandes nicht wohl möglich ist. (*Bull. de thérap. XXV. p.* 130—134.)

Kleinere Mittheilungen.

Ueber die Farbe der Kupferchloridlösungen, von E. Solly. Trocknes Kupferchlorid ist bekanntlich gelblichbraun; in wenig Wasser gelöst bildet es eine dunkelbraune Lösung; diese wird durch Verdünnung grasgrün, und endlich bei weiterem Wasserzusatze hellblau. Umgekehrt wird die hellblaue Lösung beim Verdampfen allmälig grün und braun. Erhitzt man sie schnell, so verändert sie die Farbe plötzlich und wird in der Siedehitze hellgrün, verhütet man dabei die Verdampfung von Wasser, so wird die Flüssigkeit nach dem Erkalten wieder blau und diess kann man nach Belieben wiederholen, wenn man nur den Concentrationsgrad nicht ändert. Mengt man Auflösungen von Kochsalz und schwefels. oder salpeters. Kupferoxyd bei gewöhnlicher Temperatur, so erscheint das Gemenge blau; in der Siedhitze wird es grün, beim Erkalten wieder blau. Man hat hieraus geschlossen, dass Kochsalz die anderen Kupferoxydsalze erst in der Siedehitze zu zersetzen im Stande sei. Wir haben aber gesehen, dass auch das Kupferchlorid selbst bei gewöhnlicher Temperatur in seiner wässerigen Lösung blau ist. Verdunstet man das angegebene Salzgemenge, so wird es permanent grün. Mischt man Kochsalz und Kupfervitriol in trockner Gestalt und setzt sehr wenig Wasser zu, so erhält man auch bei gewöhnlicher Temperatur eine grüne Lösung von Kupferchlorid. In gleicher Weise hängt die Farbe der Lösungen, welche man erhält, wenn man Kupfervitriol durch Chlorbaryum und Chlorcalcium zersetzt, lediglich von dem Concentrationsgrade der Flüssigkeit ab. (*Lond. Edinb. and. Dubl. phils. Mag.* 1843. *Nov. p.* 367—368.)

Darstellung des Cyans, nach Alex. Kemp. Als der Verf. Cyankalium und Quecksilberchlorid in Pulvergestalt mengte, und das Gemenge einige Tage stehen liess, wurde dasselbe grünlich. Diese Beobachtung führte ihn im Verfolge auf folgende Darstellungsweise des Cyans: Man menge 6 Th. ganz trocknes Blutlaugensalz und 9 Th. Quecksilberchlorid in Pulvergestalt und erhitze das Gemenge in einer Glasretorte. Es entwickelt sich reichlich Cyangas, während zugleich Quecksilber überdestillirt und ein dunkles Gemenge von Chlorkalium und Eisencyanid zurückbleibt. (*Lond. Edinb. and Dubl. philos. Mag.* 1843. *Sept. p.* 179.)

Auflöslichkeit des Goldes, Silbers und Kupfers in Cyankalium und Cyaneisenkalium. Fürst Bagration hat bei Gelegenheit seiner Versuche über die galvanische Vergoldung die für die Chemie überhaupt und besonders für den Gebrauch goldner, silberner und kupferner Geräthschaften wichtige Beobachtung gemacht, dass Gold, Silber und Kupfer, am leichtesten in fein zertheilter Gestalt, aber auch schon in der Form von Blechen, beträchtlich von wässerigen Lösungen des Cyankaliums und in geringerem Grade auch des gewöhnlichen Blutlaugensalzes aufgelöst werden, besonders schnell mit Hülfe der Wärme. Ein galvanischer Strom beschleunigt zwar diese Auflösung, ist aber dazu durchaus nicht wesentlich nöthig. (*Bullet. de Petersb., Cl. phys. math. T. II. p.* 136—138.)

Digitized by Google

Anzeiger.

Die Gebühren für die Zeile oder deren Raum sind 2 Ngr. — Alle angezeigten Bücher sind durch **Leopold Voss** in **Leipzig** zu beziehen.

Verzeichniss

der neuesten chemischen und pharmaceutischen

Geräthschaften

mit Abbildungen,

welche in der Arznei-Waaren-Handlung

von

Wenzel Batka in Prag

zu haben sind.

gr. 8. geh. 6 gGr. (7½ Ngl.)

Es ist der Nummer 32 des pharmaceutischen Centralblattes ein (unvollkommener) Probedruck beigelegt worden, und ergeht an das betreffende Publicum höfliche Einladung, dem Unterzeichneten den Bedarf durch die zunächst gelegene Buchhandlung wissen zu lassen.

Joh. Ambr. Barth in Leipzig.

Neu erschien bei **H. L. Brönner** in **Frankfurt** a. M.

Die Pharmacie als Wissenschaft

oder

Theorie und praktische Grundzüge der analytischen Chemie und Pharmacognosie für Aerzte und Apotheker

von

Dr. C. A. Wild.

Erster Theil: Analyt. Chemie.

geh. Preis 1 Rthl. 7½ Ngl. (6 gGr.) — 2 fl. 12 kr. rhein. — 1 fl. 54 kr. C.-M.

Durch die wichtigen Fortschritte, die unsere Zeit im Gebiete der Chemie machte, hat auch die Pharmacie manche Umgestaltung erfahren, und als Wissenschaft eine höhere Stufe erreicht, wie die in letzter Zeit erschienenen vortrefflichen pharmaceutischen Werke diess darthun. Noch fehlte es aber bisher an einem gedrängteren Handbuche der Pharmacie, das, nach dem jetzigen Stande der Wissenschaft bearbeitet, namentlich denjenigen dienen sollte, welche jene umfangreicheren Werke entweder nicht bedürfen oder ihrer Kostbarkeit wegen sie nicht anschaffen. Diesem Bedürfnisse soll mit dem vorstehenden Werke genügt werden, auf dessen Erscheinen wir die Interessenten hiermit aufmerksam machen. — Der zweite Theil, die Pharmacognosie enthaltend, wird noch in diesem Jahre nachfolgen.

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Hirschfeld.**

Digitized by Google

Pharmaceutisches Central Blatt.

13. Decbr. 1843. № 57.

Redaction: Dr. A. Weinlig.

INHALT. Doepping, über die Constitution der bernsteinsauren Salze. (Beschluss.) — Ueber die Zersetzung der Kohlensäure und der kohlensauren Alkalien durch grüne Pflanzentheile im Lichte, von John Draper. — Ueber die trocknen Destillationsproducte des Bernsteins von Pelletier und Walter.

KL. MITTH. Aehnlichkeit des Chlorchinoyls und Chloranils. — Caoutchouc gegen Zahnschmerzen. — Bereitung des basich essigsauren Bleis.

Doepping, über die Constitution der bernsteinsauren Salze. (Beschluss.)

Neutrale bernsteinsaure Magnesia. $MgO\,\overline{S} + 6\,Aq$. In einer selbst sehr concentrirten Lösung von Bittererdesalzen bringt bernsteinsaures Natron keinen Niederschlag hervor. Kohlensaure Magnesia löst sich in einer heissen Lösung von Bernsteinsäure leicht auf, nach der Neutralisation der Säure und dem Verdunsten der Salzlauge bei gelinder Wärme zur Krystallisation, schiesst die bernsteinsaure Bittererde langsam in prismatischen Krystallen an. An der Luft verändert sich das Salz nicht, es ist leicht löslich in Wasser, neutral gegen Pflanzenfarben, unlöslich in Weingeist. Ammoniak fällt aus der Lösung ein basisches, in Wasser unlösliches Salz. Das lufttrockne Salz verliert bei 100° seinen Wassergehalt nicht vollständig, eine geringe Menge des letzteren wird erst daraus entfernt, wenn man die Temperatur bis 130° steigert, allein der über 100° entweichende Antheil des Wassers ist noch kein Aequivalent. Bis auf 200° erhitzt verliert dann das Salz kein Wasser mehr. Das Salz gab 43,2 Aq und 16,35 Magnesia, die Formel fordert 43,27 Aq und 16,53 Magnesia.

Basisch bernsteinsaure Magnesia. $(MgO)_3\,\overline{S}$. Ammoniak giebt in einer Lösung von neutraler bernsteinsaurer Magnesia einen weissen Niederschlag von pulveriger Beschaffenheit, der unlöslich in Wasser und Weingeist ist, sich in Essigsäure nicht löst, nach dem Auswaschen frei von Ammoniak ist, bis 200° 10,83 p. c. Wasser ver-

Digitized by Google

liert und 49,24 Magnesia enthält. Die Formel fordert 10,73 Aq und 49,30 Magnesia.

Bernsteinsaure Magnesia mit bernsteinsaurem Kali. $MgO\,\overline{S} + KO\,\overline{S} + 5$ Aq. Durch Neutralisation einer gewogenen Menge in Wasser gelöster Bernsteinsäure mit kohlensaurer Bittererde, Hinzufügen eines gleichen Gewichts der angewendeten Säure und Neutralisiren dieser mittels kohlensauren Kalis, erhielt D., nach dem Verdunsten der Lauge, zuerst in der Wärme und später durch freiwilliges Verdampfen an der Luft, ein in sehr regelmässig ausgebildeten, hexagonalen Doppelpyramiden krystallisirtes Salz, welches leicht löslich in Wasser, schwer in wässrigem Weingeist, an der Luft unveränderlich war und eine neutrale Reaction gegen Pflanzenfarben besass. Das durch Wärme von seinem Krystallwasser befreite Salz zieht, der Luft ausgesetzt, Feuchtigkeit an und zerfliesst. Das Salz verliert bis 200° 20,77 Wasser und enthält 9,72 Magnesia und 22,2 Kali. Die Formel fordert 21,08 Aq, 9,68 MgO und 22,12 KaO.

Dieses Salz scheint sich jedoch nicht unter allen Umständen zu erzeugen.

Bernsteinsaures Nickeloxyd. $NiO\,\overline{S} + 4$ Aq. Frisch gefälltes Nickeloxydhydrat in eine heisse Lösung von Bernsteinsäure getragen, löst sich darin mit Leichtigkeit auf; wird die blassgrüne Lösung des Salzes unter der Glocke über Schwefelsäure verdunstet, so scheidet sich das Salz in kleinen warzenförmigen, grünen, undeutlichen Krystallen ab, die frei von Bernsteinsäure auf feuchtes Reagenspapier gebracht, dieses nicht verändern, unlöslich in Weingeist, löslich in Wasser, Essigsäure und Ammoniak sind. Um das Salz von der adhärirenden Bernsteinsäure zu befreien, wurde es gepulvert mit Weingeist ausgewaschen. Im lufttrocknen Zustande verlor es bei 100° seinen Wassergehalt bis auf einen geringen Antheil, dieser letztere trat erst bei 130° vollständig aus, betrug jedoch bei weitem nicht ein Aequivalent. Das Salz enthält 29,08 Wasser und 30,38 NiO; die Rechnung fordert 29,07 Aq und 30,34 NiO.

Bernsteinsaures Manganoxydul. $MnO\,\overline{S} + 4$ Aq. Kohlensaures Manganoxydul wird von einer heissen Lösung von Bernsteinsäure leicht unter Entweichung der Kohlensäure gelöst. Aus der schwach fleischroth gefärbten Flüssigkeit scheiden sich nach langsamen Verdunsten deutlich ausgebildete, amethystrothe glänzende Prismen des ein- und eingliedrigen Krystallsystems. Das Salz löst sich nicht in Weingeist, ist löslich in Wasser, reagirt, auf feuchtes Lakmuspapier gebracht, neutral, und bleibt an der Luft unveränderlich. Bei 100° verliert das lufttrockne Salz seinen Wassergehalt so vollständig, dass es bis auf 200° erhitzt nur noch einen unbedeutenden Gewichtsverlust erleidet. Es enthält 28,71 Wasser und 29,57 NiO, die Formel fordert 28,92 Aq und 29,26 NiO.

Bernsteinsaures Zinkoxyd. $ZnO\,\overline{S}$. Trägt man in eine siedende Lösung von Bernsteinsäure sehr langsam und in kleinen Men-

Digitized by Google

gen frisch gefälltes, kohlensaures Zinkoxydhydrat, so scheidet sich ein weisses, krystallinisches Pulver ab. Das Salz ist schwer in Wasser und einer Lösung von Bernsteinsäure löslich, unlöslich in Weingeist, leicht löslich in verdünnten Mineralsäuren, Essigsäure, Kali und Ammoniak, verändert feuchtes Lakmuspapier nicht. Bei 100° verliert das Salz im lufttrocknen Zustande nur wenig, hygroskopisches, Wasser. Auch bis zu 200° erhitzt ist keine Gewichtsabnahme des Salzes bemerkbar. Es enthält 44,67 ZnO (Rechnung 44,78).

Bernsteinsaures Kupferoxyd. $CuO\,\bar{S}$. Wurde auf dieselbe Weise wie das bernsteinsaure Zinkoxyd dargestellt. Die Lösung eines Kupfersalzes wird durch bernsteinsaures Kali oder Natron nicht gefällt. Das bernsteinsaure Kupferoxyd stellt ein krystallinisches, blaugrünes Pulver dar, das sich schwer in Wasser und einer Lösung von Bernsteinsäure auflöst, so dass beide Flüssigkeiten durch dasselbe nur schwach grün gefärbt werden; leichter löst sich das Salz in Essigsäure, unlöslich ist es in Weingeist. Das Salz enthält kein Krystallwasser und 44,11 CuO (Rechnung 44,10).

Bernsteinsäure und Chromoxyd. Die Lösung eines Chromoxydsalzes wird durch die eines bernsteinsauren Alkalis nicht verändert. Frisch gefälltes Chromoxydhydrat löst sich nur in sehr geringer Menge in einer heissen Auflösung von Bernsteinsäure. Beim Abdampfen krystallisirt die Säure durch die geringe Menge des gelösten Chromoxydes grün gefärbt heraus, ohne damit eine chemische Verbindung eingegangen zu sein. Eben so wenig erhielt D. eine constante Verbindung, als er die Auflösung des Chromoxydes in Essigsäure mit Bernsteinsäure versetzte, die Lösung bei gelinder Wärme zur Trockne verdunstete, den Rückstand von neuem in Wasser löste und verdampfte.

Anderthalb basisch bernsteinsaures Eisenoxyd. $Fe_2O_3\,\bar{S}_2$. Versetzt man eine Lösung von säurefreiem Eisenchlorid mit wässrigem, bernsteinsaurem Natron, so erhält man einen gelatinösen, sehr voluminösen Niederschlag von rothbrauner (oder zimmtbrauner) Farbe, der sich sehr langsam aus der Flüssigkeit absondert, schwierig abfiltriren und nicht vollständig mit Wasser auswaschen lässt, indem er sich zu einer festen, teigigen Masse zusammensetzt. Nicht viel besser gelingt das Auswaschen in dem Gefässe selbst, in welchem die Präcipitation vorgenommen worden ist.

Dieser Niederschlag ist in kaltem Wasser und Weingeist unlöslich, siedendes Wasser löst einen geringen Theil auf, von Essigsäure wird er in der Kälte schwer, leicht in der Wärme gelöst, von verdünnten Mineralsäuren wird er leicht aufgenommen. Nach dem Trocknen stellt er leicht zerreibliche, dunkel rothbraune Stücke, zerrieben ein dunkelziegelrothes Pulver dar, welches sehr hartnäckig Wasser zurückhält, so dass es von demselben erst über 180° vollständig befreit werden kann, und sehr hygroskopisch ist. Bei 200° getrocknet, enthält er 43,47 Fe_2O_3 (Rechnung 43,78).

Diese Verbindung ist dieselbe, welche man erhält, wenn, bei

analytischen Untersuchungen, das Eisenoxyd von dem Manganoxydul durch ein bernsteinsaures Alkali getrennt wird, die man fast allgemein für ein neutrales Salz gehalten, und von der behauptet worden, dass sie durch siedendes Wasser in ein basisches und ein saures Salz zerlegt werde, weshalb man zum Auswaschen des obigen Niederschlags bei quantitativen Bestimmungen des Eisens das kalte Wasser empfohlen findet. Es ist klar, dass, wenn beim Vermischen eines bernsteinsauren Alkalis mit Eisenchlorid die obige Verbindung entsteht und alles Alkali an Säure gebunden, was nicht anders denkbar ist, sich ein Aequivalent freier Säure in der Flüssigkeit befinden muss, in der die Salze aufgelöst waren. Diese ist die Ursache, dass durch das Auswaschen mit heissem Wasser ein kleiner Theil des Niederschlags mit durch das Filtrum geführt wird. Die Menge des aufgelösten bernsteinsauren Eisenoxydes ist nichtsdestoweniger gering im Verhältnisse zu dem auf dem Filtrum gebliebenen Rückstande, und nach dem Verdampfen des Filtrats im ‚Wasserbade' bleibt eine dunkel rothbraune Masse zurück, welche mit Weingeist ausgewaschen und bei 200° getrocknet auf 0,437 nach dem Glühen 0,192 Eisenoxyd hinterliess. Diess beträgt auf das Atomgewicht des Eisenoxydes bezogen 2227,00, — und diese Verbindung hat somit dieselbe Zusammensetzung als der Rückstand auf dem Filtrum, dessen Analyse vorher angegeben ist. In dem Weingeiste, mit welchem dieses Salz ausgewaschen worden, war freie Bernsteinsäure nachweisbar.

Trägt man den gelatinösen Niederschlag von bernsteinsaurem Eisenoxyd in eine siedend heisse Lösung von Bernsteinsäure, und lässt ihn längere Zeit unter Umschütteln damit in Berührung, so wird, da die Menge des Auflösungsmittels vergrössert ist, auch eine grössere Menge des Niederschlags gelöst; dampft man jedoch die Auflösung zur Krystallisation ab, so scheidet sich oft, selbst beim Verdunsten im Wasserbade, der grösste Theil des aufgelösten Eisensalzes in Flocken wieder ab und man erhält nach der Krystallisation nichts anderes, als eine durch etwas bernsteinsaures Eisenoxyd gefärbte Bernsteinsäure, die mittels Weingeist mit der grössten Leichtigkeit von ersterem getrennt werden kann. — Dieses ist das saure bernsteinsaure, in Blättchen krystallisirende Eisenoxydsalz Wenzel's.

Wird eine Lösung von Eisenchlorid mit einer Lösung von essigsaurem Natron vermischt und flüssiges bernsteinsaures Natron hinzugefügt, so erhält man einen blass ziegelrothen, nicht gelatinösen Niederschlag, der sich gut absetzt und abfiltriren lässt. Versucht man es, denselben mit Wasser auszuwaschen, so nimmt er die gelatinöse, durchscheinende Beschaffenheit des vorigen an, ohne dass sich dadurch, wie dieses aus den Resultaten der Analyse hervorging, seine chemische Zusammensetzung ändert. Wird der Niederschlag hingegen mit einem 60—70 pCt. Weingeist ausgewaschen, so ändert sich die physikalische Beschaffenheit desselben nicht, er bleibt pulverig, setzt sich gut ab und lässt die Flüssigkeit ohne Schwierigkeit durch das Filtrum. Seine Zusammensetzung wurde mit den schon beschriebenen Niederschlägen ganz gleich befunden.

Digitized by Google

27fach basisch? bernsteinsaures Eisenoxyd. $(Fe_2O_3)_9\overline{S}$. Durch Uebergiessen des frisch gefällten gelatinösen, anderthalbbasischen bernsteinsauren Eisenoxydes mit einem Ueberschusse von Ammoniakflüssigkeit, verliert dasselbe seine gelatinöse Beschaffenheit zum grossen Theil, die Farbe wird dunkler, und nach dem Abfiltriren der Flüssigkeit, Auswaschen des Rückstandes, Trocknen desselben, erhält man eine schwarzbraune, leicht zerreibliche Masse, welche auf 200° erhitzt beim Glühen 93,2 p. c. Fe_2O_3 hinterlässt. Berechnet man hieraus das Atomgewicht des Salzes, so erhält man die Zahl 1049,89; nach Abzug des Eisenoxydes bleibt als Rest 71,46, welches nahe 1/9 Aequivalent Bernsteinsäure entsprechen würde.

Behandelt man das frisch gefällte anderthalb basische bernsteinsaure Eisenoxyd heiss mit Ammoniak, so wird ihm noch mehr als auf die vorige Weise, jedoch keineswegs der ganze Gehalt an Bernsteinsäure entzogen. Ob diese zwei letztern Verbindungen der Bernsteinsäure mit Eisenoxyd wirklich constante Verbindungen in unveränderlichen Verhältnissen darstellen, wagt D. nicht zu behaupten.

Bernsteinsaures Silberoxyd. $AgO\,\overline{S}$. In einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd bringt freie Bernsteinsäure keinen Niederschlag hervor, durch bernsteinsaures Natron entsteht sogleich ein weisser, pulveriger, nicht krystallinischer Niederschlag, der sich schnell zu Boden setzt und gut auswaschen lässt; er ist sehr schwer in Wasser und Essigsäure löslich, leicht löslich in Ammoniak und verdünnter Salpetersäure, unlöslich in Weingeist. Bei 100° verliert das lufttrockne Salz nur sehr wenig an Gewicht, bei 150° fängt es an, seine weisse Farbe zu verlieren, indem es eine grünlich-graue annimmt, die in dem Verhältnisse dunkler wird, als die Temperatur steigt; dabei ist der Gewichtsverlust, den das Salz erleidet, nicht bedeutend. Es enthält 69,91 AgO (Rechnung 69,79).

Neutrales bernsteinsaures Bleioxyd. $PbO\,\overline{S}$. Setzt man zu einer Lösung von Bleizucker eine Auflösung von Bernsteinsäure, so scheidet sich neutrales bernsteinsaures Bleioxyd als ein weisses Pulver ab. Denselben Niederschlag erhält man durch Vermischen eines im Wasser gelösten Bleisalzes mit der Lösung eines bernsteinsauren Alkalis, oder auch, wenn Bleiessig mit wässeriger Bernsteinsäure vermischt wird. Nimmt man die Präcipitation in heissen Flüssigkeiten vor, so fällt der Niederschlag meist krystallinisch aus. Das neutrale bernsteinsaure Bleioxyd löst sich nur in sehr geringer Menge in Wasser und Essigsäure auf, leicht in verdünnter Salpetersäure und Kalilauge, wird durch Ammoniak in ein basisches Salz verwandelt, ist unlöslich in Weingeist. Bei 100° getrocknet, verliert das lufttrockne, krystallinische Salz kaum einige Procente Wasser; der Gewichtsverlust nimmt nicht zu, wenn das Salz bis 230° erhitzt wird, über dieser Temperatur fängt es an, seine weisse Farbe zu verlieren. Es enthält 69,12 PbO (Rechnung 68,94).

Anderthalb basisch bernsteinsaures Bleioxyd. $(PbO)_3\overline{S}_2$. Setzt man, wie D. eben erwähnte, eine Lösung von Bernstein-

Digitized by Google

säure zu Bleiessig, so entsteht, wenn die Fällung in der Wärme vorgenommen wird, ein krystallinischer Niederschlag, der genau wie das neutrale bernsteinsaure Bleioxyd zusammengesetzt ist. Ganz anders aber verhält es sich, wenn man zu dem Bleiessig eine Lösung von saurem bernsteinsaurem Natron fügt. Mischt man die beiden Flüssigkeiten warm, so entsteht ein Niederschlag, der eine pflasterartige, weiche Consistenz besitzt, sich an den Boden und die Wände des Gefässes anlegt, in warmem Wasser wie ein Pflaster kneten lässt, in kaltem hart und spröde wird. Längere Zeit mit der Luft in Berührung, lässt sich die Masse in Stücke brechen und bei 100° trocknen, ohne zusammen zu backen; in diesem Zustande lässt sich die Masse zu Pulver zerreiben. Ammoniak entzieht dem gepulverten Salze in der Wärme Säure und verwandelt es in eine noch basischere Verbindung, von Kali wird es gelöst, von Essigsäure beim Kochen in neutrales Salz verwandelt unter Entziehung von Bleioxyd; Wasser und Weingeist lösen nichts davon auf. Wird das bei 130° getrocknete Salz noch längere Zeit im Oelbade bis auf 220°—230° erhitzt, so entweicht noch eine gewisse Menge Wassers, dasselbe verliert dann aber seine weisse Farbe und nimmt allmälig eine dunklere an. Das bei 130° getrocknete Salz enthält 76,97 PbO (Rechnung 76,90).

Dreifach basisch bernsteinsaures Bleioxyd. $(PbO)_3\overline{S}$. Behandelt man neutrales bernsteinsaures Bleioxyd mit einem Ueberschusse von Ammoniakflüssigkeit, so wird ihm Bernsteinsäure entzogen, es bleibt ein weisses Pulver zurück, welches leicht löslich in Kali und verdünnter Salpetersäure, unlöslich in Wasser und Weingeist ist, und durch Erhitzen mit Essigsäure, wie durch Entziehen von Bleioxyd, in neutrales bernsteinsaures Bleioxyd verwandelt wird. Bei 100° verliert das lufttrockne Salz nur wenig Wasser, bis 200° erhitzt, findet keine Gewichtsabnahme mehr Statt. Es enthält 86,88 PbO (Rechnung 86,94).

Quecksilberoxyd und Bernsteinsäure. Durch Vermischen einer Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul mit bernsteinsaurer Natronlösung erhält man einen weissen, sich schnell absetzenden Niederschlag, der sich nicht in einem Ueberschusse von Bernsteinsäure löst, unlöslich in Wasser und Weingeist ist, leicht aber von verdünnter Salpetersäure aufgenommen wird. Nach der Analyse ergab sich, dass es ein Gemenge von basisch salpetersaurem Quecksilberoxydul und bernsteinsaurem Quecksilberoxydul war.

Quecksilberoxydul und Bernsteinsäure. Bernsteinsäure bringt in einer Lösung von Quecksilberchlorid keine Veränderung hervor. Frisch gefälltes Quecksilberoxydhydrat wird durch anhaltendes Kochen mit Bernsteinsäurelösung zum Theil in ein weisses Pulver verwandelt, das nach der Analyse mehr Oxyd enthält, als einem Aequivalent Bernsteinsäure entsprechen sollte, um damit ein neutrales Salz zu bilden; in der Flüssigkeit bleibt eine geringe Menge des Quecksilberoxydes gelöst. — Versetzt man eine Sublimatlösung mit bernsteinsaurem Natron, so erhält man, selbst nach dem Verdunsten eines

Digitized by Google

Theils der Flüssigkeit, keinen Niederschlag, lässt man die Salzlauge stehen, so scheidet sich, bei dem gehörigen Concentrationsgrade, ein Salz in feinen, seidenartig glänzenden Nadeln aus, welches Chlor, Bernsteinsäure, Quecksilberoxydul und Natron enthält und wahrscheinlich ein Doppelsalz von Quecksilberchlorid und bernsteinsaurem Natron ist. Löst man Quecksilberoxyd bei gelinder Wärme in Essigsäure auf, versetzt die Lösung mit Bernsteinsäure, verdunstet die Auflösung bei gelinder Wärme zur Trockne, um die Essigsäure auszutreiben, und zieht den Rückstand, um die überschüssig zugesetzte Bernsteinsäure zu entfernen, mit Weingeist aus, so erhält man als Rückstand ein weisses Pulver, welches sich nur sehr schwer in Wasser löst, frei von Essigsäure ist und bei der Behandlung mit Salzsäure ein weisses Pulver hinterlässt, welches aus Quecksilberchlorür besteht.

Antimonoxyd und Bernsteinsäure. Mit Antimonoxyd scheint die Bernsteinsäure keine Verbindung in bestimmten Proportionen einzugehen. Brechweinsteinlösung bleibt durch Bernsteinsäure, so wie durch eine Lösung von bernsteinsaurem Natron ohne Veränderung; aus Antimonchlorür wird durch letzteres ein basisches Salz gefällt, welches noch Chlor enthält. Die Angabe von Berzelius, dass Antimonoxyd in Bernsteinsäure löslich sei, hat D. nicht bestätigt gefunden, indem frisch gefälltes Antimonoxyd sowohl von einer Lösung von Bernsteinsäure, als auch von saurem bernsteinsaurem Kali, in der Kälte und Wärme, nur in sehr geringer Menge aufgelöst wurden. (*Ann. der Chem. und Pharm. XLVII. p.* 253—291.)

Ueber die Zersetzung der Kohlensäure und der kohlensauren Alkalien durch grüne Pflanzentheile im Lichte, von John Draper.

Dass grüne Pflanzentheile unter dem Einflusse des Sonnenlichts Kohlensäure absorbiren und Sauerstoffgas aushauchen, ist eine längst bekannte Thatsache. Daubeny hat 1836 gezeigt, dass (wie schon Saussure beobachtete) das Sauerstoffgas stets mit Stickstoff gemengt ist, und dass als wahre Ursache der Zersetzung das Sonnenlicht anzusehen sei. Der Verf. hat diese Punkte einer ausführlicheren Untersuchung unterworfen und gefunden, dass in der That das Licht bei der Zersetzung des Kohlensäuregases durch Pflanzentheile die Hauptrolle spiele, indem die Zersetzung in verschiedenen Theilen des Spectrums der Helligkeit proportional (also weder von der Wärme, noch den sogenannten chemischen Strahlen* abhängig) ist, dass aber

* Der Verf. erklärt sich gegen diese Benennung, da alle Lichtstrahlen, nicht blos die dunkeln, nach dem violetten Ende des Spectrums hin und darüber hinaus liegenden, unter Umständen chemisch wirken. Diese dunkeln che-

Digitized by Google

auch eine stickstoffhaltige Substanz in den Blättern dabei concurrirt, fermentartig wirkt, dabei selbst zerstört wird und so die Quelle des neben dem Sauerstoffe exhalirten Stickstoffs ist. Uebrigens wirkt die Concurrenz beider Umstände so mächtig, dass selbst die an Alkalien gebundene Kohlensäure der Zersetzung nicht entgeht. Die Hauptversuche des Verf. sind nun folgende:

Bringt man Pflanzenblätter in völlig luftfreies Wasser und stellt sie an die Sonne, so entwickelt sich kein Gas. In gewöhnlichem Brunnen- oder Flusswasser erscheint jedoch sogleich ein Gemenge von Stickstoff und Sauerstoff, dessen Totalquantität von der Quantität des vorhandenen Wassers abhängt und sehr gross ist in einem abgekochten und dann mit Kohlensäuregas gesättigten Wasser. Hieraus ergiebt sich also, dass die Gasentwicklung lediglich durch Zersetzung der atmosphärischen Kohlensäure bedingt ist, und nur in einem kohlensäurehaltigen Medium eintreten kann.

Der Verfasser befreite Wasser von atmosphärischer Luft, sättigte es darauf mit Kohlensäure, füllte nun sieben an einem Ende geschlossene ½ Zoll weite und 6 Zoll lange Glasröhren damit, brachte in jedes Rohr einige frische grüne Grashalme und stellte nun alle Röhren neben einander in einen kleinen pneumatischen Trog von Porcellan. Alle an den Blättchen hängende Luftbläschen wurden sorgfältig beseitigt. Der Trog wurde nun so aufgestellt, dass das durch ein Flintglasprisma in horizontaler Richtung erzeugte und ausgebreitete, durch einen Heliosteton an derselben Stelle erhaltene prismatische Sonnenbild darauf fiel, und man durch Verschiebung des Trogs die verschiedenen Zonen des Spectrums auf die Röhren einwirken lassen konnte. Nach 1½ Stunde wurde der Versuch unterbrochen und die in jedem Rohre entwickelte Gasmenge gemessen. Die Gasvolumina zeigten in zwei Versuchen folgende Verhältnisse:

	1.	2.
Aeusserstes Roth	0,33	0,00
Roth und Orange	20,00	24,75
Gelb und Grün	36,00	43,75
Grün und Blau	0,10	4,10
Blau	0,00	1,00
Indigblau	0,00	0,00
Violett	0,00	0,00

Brachte man dann alle Glasröhren in das weisse Sonnenlicht, so wurde in allen ein nahe gleiches Volumen von Gas entwickelt, so weit diess die Differenzen in der Grösse der Grashalme u. s. w. zuliessen. — Zu Controle der letzten Ergebnisse wurden Gegenversuche mit Licht

---

misch wirkenden Strahlen nennt DRAPER, welcher sich auch vielfach in photographischer Beziehung damit beschäftigt hat „*tithonic rays*;“ ihre Wirkung bezeichnet er mit dem Namen „*tithonizing*,“ die Aufhebung der Wirkung durch „*detithonizing*.“

Digitized by Google

gemacht, dem man durch gefärbte Flüssigkeiten einen Theil seiner Bestandtheile genommen hatte. Man nahm zu dem Ende eine hölzerne, am Boden mit einem Troge von Tafelglas versehene Büchse, welche man mit kohlensaurem Wasser und Grashalmen füllte, während in den Trog die gefärbte Flüssigkeit kam und das Ganze so gestellt wurde, dass das Licht nur durch den Trog in die Büchse fallen konnte. Die Dicke der gefärbten Flüssigkeitsschicht betrug $^1/_2$ Zoll. Man richtete sich mehre solche Apparate vor, um gleichzeitig den Einfluss verschiedener Färbungen zu erforschen; daneben wurde allemal ein Versuch mit weissem Lichte ausgeführt. Man fand so, dass, wenn in weissem Lichte das entwickelte Gasvolum = 4,75 war, es unter saurer chromsaurer Kalilösung 4,25, unter Lakmustinctur 2,37, unter schwefelsaurer Kupferoxyd-Ammoniak-Lösung 0,75 betrug. — Aus diesen Versuchen geht also auf das Bestimmteste hervor, dass weder die das Sonnenlicht begleitenden Wärmestrahlen (deren Maximum über das Roth hinaus liegt*), noch die sogenannten chemischen Strahlen (welche durch chromsaures Kali völlig absorbirt werden und deren Maximum über das Violett hinaus liess) die Zersetzung der Kohlensäure bedingen, sondern die eigentlichen Lichtstrahlen und zwar vorzüglich in dem Umkreise des Grün, Gelb und Orange, d. h. in dem hellsten Theile des Spectrums.

Als Einleitung zu dem, was nun über die Zusammensetzung des bei dem erwähnten Processe sich aus den Blättern entwickelnden Gasgemenges zu sagen ist, giebt der Verf. die Bemerkung, dass Gase in Berührung mit Flüssigkeiten sich stets verändern. Stellt man zwei Flaschen mit verschiedenen Gasen neben einander in die Wanne, so dass sie durch das Sperrwasser geschieden sind, so werden sie sich doch allmälig mischen; es wird sich von den Gasen allmälig ein Theil im Wasser auflösen und umgekehrt von dem aufgelösten Gase wieder ein Theil in die Flaschen übergehen. Die Schnelligkeit, mit der dieser Austausch von Statten geht, wird demnach im directen Verhältnisse zur Löslichkeit der Gase in der trennenden Flüssigkeit stehen**. Diess findet nicht blos mit Wasser, sondern auch mit anderen Flüssig-

---

* Ein im Dunkeln im Focus eines Hohlspiegels, der die Strahlen einer starken Wärmequelle concentrirte, angestellter Versuch mit Grashalmen und kohlensaurem Wasser ergab wohl eine Gasentwicklung, aber das Gas war nur unzersetzte Kohlensäure.

** Bringt man in eine Flasche etwas Ammoniak, führt durch den Kork luftdicht ein enges Rohr ein, dessen Ende in Seifenwasser getaucht ist, erzeugt dann durch Blasen im Innern der Flasche eine Seifenblase und saugt diese dann wieder zurück, so schmeckt man deutlich das durch die Blase gedrungene Ammoniakgas. — Ueberzieht man die Oeffnung einer kleinen Flasche mit einer dünnen Schicht Seifenwasser und stellt sie dann unter eine Glocke mit Stickstoffoxydulgas, so wird sich bald auf der kleinen Flasche eine wegen ihrer Dünne in den schönsten Farben spielende Seifenblase erzeugen, weil das Stickstoffoxydulgas schneller in das Fläschchen dringt, als die Luft heraus.

Digitized by Google

keiten Statt. Durch Oel, Copaivabalsam u. s. w. entweicht Wasserstoffgas mit grosser Schnelligkeit, Stickstoffoxydul und Kohlensäure fast noch schneller. — Hieraus geht nun also hervor, dass sich bei den anzuführenden Versuchen in der entwickelten Luft stets eine veränderliche Menge von unzersetzter, aus dem Wasser aufgenommener Kohlensäure finden muss. Diese wurde also vernachlässigt; Stickstoff und Sauerstoff zeigen aber folgendes Verhältniss:

Angewendete Blätter	O.	N.
Pinus taeda	16,16	8,34
„	27,16	13,84
„	22,33	21,67
Poa annua	90,00	10,00
„	77,90	22,10

Es ergiebt sich also, dass zwar nie Sauerstoff ohne Stickstoff entwickelt wird, dass aber das Verhältniss beider Gase kein constantes und offenbar die Natur der concurrirenden Pflanzenblätter darauf von Einfluss ist.

Als man den Versuch unter licht-absorbirenden Medien wiederholte, ergaben sich in Bezug auf das Verhältniss beider Gase ganz dieselben Resultate. Aus des Verf. und Daubeny's Beobachtungen geht übrigens hervor, dass die Erscheinung unter niedrigen Breiten, wo die Sonne sehr hell scheint und in England auf ganz gleiche Art eintritt. — Woher kommt nun aber das Stickstoffgas in dem Gemenge, wenigstens dasjenige, was nicht von der im Wasser absorbirt gewesenen atmosphärischen Luft herrührt und also auch bei Anwendung luftfreien kohlensäurehaltigen Wassers auftritt? Offenbar aus der Pflanze. Hier könnte es nun aber vielleicht nur von dem in den Blättern als solches vorhandenen Gase herrühren. In der That geben alle grünen Blätter unter der Luftpumpe kleine Gasmengen aus, welche nach dem Verf. in den Spiralgefässen eingeschlossen gewesen sind. Dieses Gas entweicht auch, wenn man Blätter unter eine Glocke mit luftfreiem Wasser ins Vacuum bringt; besonders reichlich aus den Schnittwunden der Blätter*. Die entwickelte Gasmenge, welche stets 88—94 p. c. Stickstoff enthält, beträgt 0,01 bis 0,02 Cub.-Zoll auf 10 Gran Blattsubstanz. — Man kann sich aber leicht überzeugen, dass dieses Stickstoffgas bei weitem noch nicht hinreicht, den Stickstoffgehalt der von Blättern unter Wasser exhalirten Gase zu erklären. Wenn man nämlich einige Grashalme im Vacuo von ihrem Gasgehalte befreit und dann in einer luftfreien kohlensäurehaltigen Flüssigkeit dem Sonnenstrahle aussetzt unter sorgfältiger Ausschliessung der atmosphärischen Luft, so entwickelt sich dennoch ein Gasgemenge von 88 O und 12 N. Uebrigens würde sich jenes Stickstoffgas aus dem Parenchym nach den Diffusionsgesetzen entwickeln müssen; man findet

* Keineswegs vorzugsweise aus den *Stomatibus* solcher Blätter, welche deren besitzen; daher es nicht aus den Intercellularräumen kommen kann.

Digitized by Google

aber bei den Versuchen nicht selten, dass sich gerade zu Ende der meiste Stickstoff entwickelt. Endlich ist auch das Totalvolumen entwickelten Gases mehr als dreimal so gross, wie das mechanisch im Blattgewebe eingeschlossene. — Es ist also höchstwahrscheinlich, dass dieses Stickstoffgas das Zersetzungsproduct eines stickstoffigen Körpers ist, auf welchen eigentlich sich die primäre Wirkung der Sonnenstrahlen richtet und welcher dann secundär die Zersetzung der Kohlensäure bedingt. Dass aber alle Blätter kleine Mengen stickstoffhaltiger Körper enthalten, ist bekannt. Es würde nun, da jener fermentartige Stoff sicher auch unter anderen Bedingungen in Zersezzung übergehen und dadurch zum Ferment werden kann, nichts Widersprechendes mehr darin liegen, dass auch im Dunkeln wachsende Pflanzen den Kohlenstoff der Kohlensäure sich aneignen können. — Da nun aber, nach Saussure's bekannter Beobachtung, bei dem Wachsen von Pflanzen in geschlossenen Räumen das Gasvolum unverändert bleibt, so muss nothwendig von den Blättern ein diesem entwickelten Stickstoffgase proportionales Volumen Sauerstoffgas absorbirt und assimilirt werden, so dass also die Thätigkeit der Blätter gleichzeitig eine Quelle von Kohlenstoff und von Sauerstoff für die Pflanze ist. Der Verf. fand jenen Satz von Saussure völlig bestätigt: Er brachte in eine Glocke über Quecksilber eine Quantität luftfreien Wassers und 20 Maass Kohlensäure; durch Schütteln absorbirte das Wasser 15,5 Maass der letztern. Nun wurden einige Blätter unter die Glocke gebracht und der Apparat in die Sonne gestellt. Das entwickelte Gasvolumen betrug nach den gehörigen Correctionen in zwei Versuchen in der That gerade 20 Maass.

Die eben erörterte höchst interessante Zersetzung der Kohlensäure findet nun aber auch Statt, selbst wenn die Kohlensäure an Basen gebunden ist. Der Verf. versuchte zuerst die durch Wärme so leicht zersetzbaren doppeltkohlensauren Alkalien. Löst man diese in luftfreiem destillirtem Wasser auf, erwärmt kurze Zeit, um die dem Salze anhängende Luft auszutreiben und bringt die Lösung unter eine Glocke mit einigen grünen Blättern, so geschieht im Dunkeln nichts, im Sonnenlichte wird aber ein an Sauerstoff sehr reiches Gas (in 12 Stunden mehr als das fünffache Volumen der angewendeten Blätter) entwickelt. Diese Zersetzung beschränkt sich aber keineswegs auf das zweite Kohlensäureäquivalent, sondern auch die neutralen kohlensauren Alkalien werden ganz auf gleiche Weise zersetzt; dieselbe Entwicklung von sauerstoffreichem Gase tritt ein, wenn man eine luftfreie Lösung des käuflichen Ammoniak-Sesquicarbonats mit grünen Blättern in die Sonne stellt. Auch diese Thatsache ist physiologisch sehr wichtig. Der Verf. schliesst übrigens, dass das von Liebig im aufsteigenden Safte der Pflanzen nachgewiesene Ammoniak, wenn es als kohlensaures Ammoniak darin, jedenfalls seine letzte Zersetzung und Verwendung erst an der Blattoberfläche findet. Die Thätigkeit der Blattflächen also ist vorzugsweise der Anfangspunkt des von der Pflanze zu bewirkenden Uebergangs aus dem Anorganischen ins Organische; die Blattfunction also nicht sowohl der Respiration, als vielmehr der

Digitized by Google

Digestion zu vergleichen. (*Lond. Edinb. and Dubl. phil. Mag.* 1843. *Dec. p.* 161—176.)

Ueber die trocknen Destillationsproducte des Bernsteins, von Pelletier* und Walter.

Bekanntlich entwickelt der Bernstein bei seiner Erhitzung in Retorten ausser der Bernsteinsäure noch fortwährend Kohlenwasserstoffgase und anfangs ein leicht siedendes, erst fast farbloses, später braun und dabei zäher werdendes empyreumatisches Oel, später in reichlicher Menge ein sehr flüssiges, gelbliches Oel von hohem Siedepunkte und zuletzt eine gelbe, krystallinische wachsartige Substanz. Von diesen Nebenproducten ist bis jetzt nur das letzte, von Vogel zuerst erhaltene, durch Robiquet und Colin** etwas näher, aber nicht vollständig genug untersuchte, von Laurent neuerdings ohne allen thatsächlichen Beweis für übereinstimmend mit dem Chryson erklärt worden. Mit dem Brandöle des Bernsteins haben Vogel, Drapiez und Berzelius einige Versuche angestellt***. Die Verf. suchten durch eine nähere Untersuchung dieser wachsartigen Substanz und der brenzlichen Oele die Lücke auszufüllen.

Untersuchung der wachsartigen Substanz (Bernsteinkampher Gmelin's). Behandelt man das rohe, zu Ende der trocknen Destillation des Bernsteins sich im Retortenhalse absetzende und vorläufig durch Pressen, Waschen mit Weingeist und Auskochen mit Wasser von Oel gereinigte Sublimat mit Aether, so zieht dieser die dem Uranglimmer ähnliche gelbe blättrige Substanz von Rob. und Colin aus. Uebergiesst man aber diese wieder mit absolutem kochenden Alkohol in einer zur Lösung des Ganzen nicht hinreichenden Menge, so sieht man, dass eine mehr pulvrige, dunkler gefärbte Substanz zurückbleibt, während aus dem Alkohol beim Erkalten wenig gefärbte Blättchen anschiessen. Durch öftere Wiederholung der Behandlungen mit Aether und Alkohol gelingt es endlich, unter sehr grossem Verluste an Substanz zwei deutlich verschiedene Körper zu isoliren, wovon der eine pulvrig, kaum krystallinisch, der andere weiss und krystallinisch ist. Ausserdem erhält man noch Brandöl und ein braunes nicht saures Brandharz.

Gelbe Substanz: Sie ist fast nicht krystallinisch, in Wasser und kaltem Alkohol gar nicht, in kochendem Alkohol und Aether sehr wenig löslich, bei 240° schmelzbar, weiterhin sublimirbar, doch nicht ohne Zersetzung. Von heisser Salpetersäure wird sie in ein rothes

---

* Des Verf. letzte, noch unvollendete Arbeit.

** Vergl. Gmelin's Handbuch unter „Bernsteinkampher."

*** S. Gmelin's Handbuch unter „Bernstein."

Digitized by Google

Harz verwandelt, mit Schwefelsäure giebt sie in der Wärme eine dunkelblaue Lösung mit grünlichem Stich. Enthält sie noch etwas Oel, so wird sie schon durch kalte Schwefelsäure violettroth und in der Hitze grünlich. Die Analyse ergab 94,4 C und 5,8 H. Die Substanz scheint also identisch mit LAURENT's Chrysen zu sein, welches wahrscheinlich noch etwas Oel enthielt.

Weisse Substanz (*Succisteréne*): bildet feine, abgeplattete, weisse Nadeln ohne Geruch und Geschmack, welche sich gar nicht in Wasser, wenig in kaltem Alkohol und Aether, besser in heissem Alkohol lösen, bei 160° schmelzen und in verschlossenen Gefässen bei 300° fast ohne Zersetzung sublimiren. Sie lösen sich in fetten und ätherischen Oelen, werden von Alkalien und kalten Mineralsäuren nicht angegriffen, von heisser Schwefelsäure mit rein blauer Farbe gelöst und später verkohlt (die Lösung wird beim Verdünnen farblos, beim Concentriren wieder blau), von heisser Salpetersäure in ein gelbes Harz verwandelt. Sie bestehen aus:

C	95,6	95,3	95,8
H	5,6	5,8	5,5
	101,2	101,1	101,3

Hiernach hat diese Substanz dieselbe Zusammensetzung wie die vorige; sie ist aber ihrer Eigenschaften wegen eher dem Idrialin identisch. Bei der Leichtigkeit, mit der isomere Körper ineinander übergehen, sind kleine Differenzen natürlich nicht entscheidend. Uebrigens ist vielleicht der vorige Körper (und das Chrysen), von diesem hier nur durch zufällige Beimengung kleiner Quantitäten eines intensiven Farbstoffs verschieden. Das Idrialin ist bekanntlich nicht aus allen Braunkohlen zu erhalten, sondern bis jetzt nur in der Braunkohle von Idria gefunden worden. Es muss daher aus einer, der Braunkohle an sich fremden Substanz kommen; nun wissen wir aber, dass Braunkohlen nicht selten Bernstein enthalten. Diese Betrachtungen sind für die Bildung der harz- und wachsartigen Producte der fossilen Kohlenlager nicht ohne Interesse. Uebrigens ist die in Rede stehende Substanz durch ihre Eigenschaften deutlich von Naphthalin, Paraffin, Retisterin, und auch vom Paranaphthalin und dem damit nahe verwandten Pyrin von LAURENT verschieden.

Untersuchung der Brandöle des Bernsteins: Die grossen Schwierigkeiten, welche die Untersuchung solcher Gemenge mehrerer kohlenwasserstoffhaltiger Oele darbietet, sind bekannt genug; man kann also an die Schärfe der Resultate auch hier keinen höhern Anspruch machen, als in anderen ähnlichen Fällen. Alle Brandöle zerfallen in zwei Klassen; sie sind 1) dem Terpenthinöl analog, werden dann durch Schwefelsäure in der Kälte zersetzt und sind meist bei nicht sehr hohen Temperaturen erhalten; 2) dem Steinöl und Eupion analog, durch concentrirte Schwefelsäure in der Kälte nicht zersetzbar, bei hoher Temperatur erhalten. Die meisten Harze u. s. w. können je nach der Temperatur Oele der ersten oder der zweiten

Digitized by Google

Klasse geben. Die beiden Brandöle, von denen hier die Rede ist, wurden, das erste noch vor dem Glühen der Retorte, das zweite beim dunklen Rothglühen erhalten, also bei nicht sehr hoher Temperatur. Sie werden daher beide unter starker Erhitzung schon in der Kälte von concentrirter Schwefelsäure angegriffen. Beide haben einen sehr veränderlichen Siedepunkt, der des ersten steigt allmälig von 110° bis 260° und weiter, der des zweiten von 140° bis 300°, wo endlich die wachsartige Substanz daraus entsteht. Auch durch wiederholte Rectification gelangt man zu keiner Constanz in dieser Beziehung. — Aetzkali wirkt gar nicht auf das zweite und nur äusserst wenig auf das erste Oel, beide enthalten daher weder Kreosot noch Phenyl.

Was nun die Wirkung der concentrirten Schwefelsäure anlangt, so ist das mit derselben behandelte und von der bituminösen Schwefelsäure, die sich absetzt, abgegossene Oel schön violett, entfärbt sich durch Destillation, nimmt aber bei wiederholter Behandlung mit Schwefelsäure die Farbe wieder an. Das zweite Oel giebt ein rosenrothes, bei wiederholter Behandlung immer gelber werdendes Product, welches sich durch Destillation ebenfalls entfärbt. Durch wiederholte Behandlung beider Oele mit Schwefelsäure und Destillation scheinen sich die Unterschiede zu verwischen und man erhält endlich sehr flüssige, ungefärbte, durch Schwefelsäure keine Färbung mehr annehmende Oele.

Behandelt man das erste Oel mit trocknem Chlorwasserstoffgas, so wird letzteres unter intensiv blauer Färbung aufgelöst, und die blaue Masse riecht wie Cajeputöl; durch Wasser kann man alle Salzsäure wegwaschen und die Farbe entfernen, das Oel ist dann nur noch gelblich; ein krystallinisches Product bildet sich nicht. — Das zweite Oel wird durch Salzsäure nicht blau, aber es färbt sich endlich gelb und nimmt einen bituminösen Geruch an.

Chlorgas färbt das erste Oel anfangs durch Bildung von etwas Salzsäure blau, doch verschwindet diese Farbe bald wieder. Durch längere Chlorbehandlung geben beide Oele endlich ein dickes, durchsichtiges, gelbliches, öliges Product, welches schwerer als Wasser ist und unter Verbreitung eines eigenthümlichen Geruchs (dem bei Verbrennung von Chlorretinyl und Chlorretinaphin entwickelten ähnlich) mit grün gerändeter Flamme verbrennt.

Folgende Analysen zeigen, dass die verschiedenen Oele unter einander wahrscheinlich sämmtlich isomer sind:

Erstes Oel:

	Kochend bei 130—175° rectificirt über Phosphors.	Kochend bei 175—255° rectificirt üb. Phosphors.	Kochend bei 210—300°	Kochend bei 250—370°
C	88,7	88,62	89,9	89,7
H	11,3	11,46	10,4	10,7
	100,0	100,08	100,3	100,4

Digitized by Google

Zweites Oel:

	Kochend bei 130—180° rectificirt über Kalium u. Phosphors.	Kochend bei 250—270° rectificirt über Kal. und Ph.	Kochend bei 260—280° rectificirt über Kal. u. Phosph.	Kochend bei 400° rectificirt über Phosphor.
C	88,8	89,7	89,7	90,49
H	11,2	11,1	11,2	10,10
	100,0	100,8	100,9	100,59

Von der bei 130—175° kochenden Portion des ersten Oeles wurde das spec. Gew. des Dampfes = 4,3 gefunden. Die Formel $C_{16} H_{28}$ fordert 88,6 C und 11,4 H und ein spec. Gew. des Dampfes = 4,27. (*Ann. de Ch. et de Phys. Trois. Sér. IX.* 1843. *Sept. p.* 89—105.)

Kleinere Mittheilungen.

Aehnlichkeit des Chlorchinoyls und Chloranils. Fritzsche macht auf die grosse Aehnlichkeit in den äussern Eigenschaften des Chloranyls und des Chlorchinoyls von Woskresensky aufmerksam; auch die Formeln sind sich sehr ähnlich, so dass, wenn man im Chlorchinoyl H_2 durch Cl_2 ersetzt, Chloranil entsteht. Wahrscheinlich wird also durch weitere Behandlung einer alkoholischen Lösung von Chlorchinoyl mit Chlor Chloranil gebildet werden. Diese Beziehung würde eine Verdopplung der Erdmann'schen Formel für das Chloranil, also auch der Chloranilsäure, erfordern. Die von Woehler neuerdings für das Chinoyl gegebene Formel $C_{12} H_{10} O_2$ stimmt nun freilich mit dieser Ansicht nicht überein. (*Bullet. de Petersb. Cl. phys. math. T. II. p.* 135.)

Caoutchouc gegen Zahnschmerzen. Nach Dr. Rolffs besteht ein vortreffliches Mittel gegen Zahnschmerzen von hohlen Zähnen darin, dass man ein zolllanges prismatisches Stückchen Caoutchouc an einen Draht steckt, am Ende anbrennt, wieder ausbläst und das noch warme und halbflüssige Ende in den hohlen Zahn drückt und wieder heraus zieht. Gut ist es, den Zahn vorher etwas mit Baumwolle abzutrocknen. Man kann auch ein kleines, erbsengrosses Caoutchoucstückchen anbrennen und geradezu in die Höhle drükken, um sie als Kitt auszufüllen. Das Mittel wirkt offenbar durch Abhaltung der Luft und kann erforderlichenfalls leicht wiederholt werden. (*Med. Corresp. Bl. rhein. und westph. Aerzte.* 1843. *Bd. II. No.* 21.)

Bereitung des basisch essigs. Bleis. Leroy hat bekanntlich darauf aufmerksam gemacht, dass man sich bei Darstellung dieses Präparats irdener Gefässe statt der kupfernen bedienen müsse, um die Bildung von essigs. Kupfer zu vermeiden. Deschamps meint, man könne den Gebrauch der kupfernen Gefässe wohl fortsetzen, wenn man nur während des Kochens einige Stücke metallisches Blei in den Kessel thue. Man soll nach ihm einen kupfernen Kessel sammt den hineingethanen Bleistücken tariren, und dann 1500 Gr. krystall. essigs. Blei, 500 Gr. gepulverte Bleiglätte und 4500 Gr. destill. Wasser darin kochen, bis der ganze Inhalt 5810 Gr. wiegt. Die Flüssigkeit wird dann gerade die verlangte Dichtigkeit von 30° B haben. (*Bull. de thérap. XXV. p.* 45.)

Digitized by Google

Anzeiger.

Die Gebühren für die Zeile oder deren Raum sind 2 Ngr. — Alle angezeigten Bücher sind durch **Leopold Voss** in **Leipzig** zu beziehen.

Apothekeneinrichtung.

Für die **Zollvereinstaaten** übernehme ich bei ganzen vollständigen Einrichtungen in Glas-, Holz- und Porzellainbüchsen, die Versteuerung auf Glas mit 2 Ngr. (7 kr. Rchs. Mze.), auf weisses Porzellain 2½ Ngr. (9 kr. Rchs. Mze.) Holzbüchsen 3 Pfennige (1¼ kr. Rchs. M.) pr. Stück im Durchschnitte, wodurch sich jeder eine sichere Berechnung machen, und wenn die Herren Pharmaceuten Alles bei mir bestellen, sich des Vortheils einer durchaus gleichförmigen Schrift in **allen** Standgefässen versichert halten, und überzeugt sein dürfen, dass sie bei Glas- wenigstens ein Dritttheil, bei Porzellain- und Holzbüchsen ein Fünftheil im Preise gegen andere Bezugsquellen ersparen.

Der Ruf, den das böhmische Glas und Porzellain besitzt, und die vielseitige erworbene Erfahrung in dem Einrichtungsgeschäfte gewähren mir die Beruhigung, dass auch ferner meine Dienste allen Pharmaceuten willkommen sein werden.

W. Batka in **Prag.**

Katechismus der Stöchiometrie

für

Pharmaceuten, studirende Mediziner, Chemiker u. Techniker

von

Albert Frühinger.

Lex. 8. 120 S. 17½ Bgg. (14 gGr.)

Dieser seine Aufgabe erschöpfend behandelnde Katechismus liefert einen neuen Beweis, wie sehr gerade für diesen Gegenstand die katechetische Form zum gründlichen Unterrichte den Vorzug vor allen anderen Lehrmethoden habe.

Nördlingen, den 18. October 1843.

C. H. Beck'sche Buchhandlung.

Die Apparate

zur Prüfung der Pottasche, des Braunsteins und Essigs

nach Fresenius und Will

sind vollständig zu haben bei

Wenzel Batka in Prag.

Eine Apotheke, am liebsten in einem Landstädtchen des Königreichs Baiern, wird unter annehmbaren Bedingungen zu pachten gesucht; portofreie Briefe besorgt die Expedition dieses Blattes.

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Hirschfeld.**

Digitized by Google

Pharmaceutisches

Central Blatt.

20. Decbr. 1843. № 58.

Redaction: Dr. A. Weinlig.

INHALT. Verbindungen des Stickstoffoxyds mit Salzsäure und Flusssäure, nach H. Reinsch. — Ueber *Radix Sumbul* (persische Moschuswurzel), von H. Reinsch und Buchner sen. — Ueber die analytische Untersuchung von Gemengen der verschiedenen Säuren des Schwefels, von Fordos und Gélis. — Ueber einige Anwendungsarten des Copaivabalsams, von Jacob Bell. — Ueber das Sulfamid, von Jacquelain. — Darstellung des reinen und schwefelsauren Cicutins, nach Ville.

KL. MITTH. Ricinussamen und Ricinusöl. — Analyse der Chinawurzel (von *Smilax China*). — Zerstörung des Glases durch concentrirte Säuren und Aetznatron. — Zusammensetzung des kohlensauren Zinkoxyds. — Kupferhaltiger Essig. — Verfälschung der Kartoffelstärke.

Verbindungen des Stickstoffoxyds mit Salzsäure u. Flusssäure, von H. Reinsch.

Salzsäure und Stickstoffoxyd: Schon lange ist es bekannt, dass, wenn man Salzsäure mit salpetersäurehaltiger Schwefelsäure bereitet, eine chlorhaltige Salpetersäure entsteht; dasselbe findet Statt, wenn Stickoxyd, welches jetzt so häufig der Fall ist, in der englischen Schwefelsäure enthalten ist. Demnach schien es, als ob eine Verbindung der Salzsäure mit dieser Basis nicht zu bewerkstelligen sei. Der erste Versuch, welchen R. anstellte, bestand darin, dass er salzsaures Natron mit krystallisirtem schwefelsaurem Stickoxyd vermengte und destillirte, es entwickelte sich im Anfange etwas freies Stickoxyd, später ging aber ein gelbgefärbtes Gas über, welches im Wasser nicht sehr löslich schien, indem es nicht wie das salzsaure Gas sogleich absorbirt wurde. Man wiederholte nun diesen Versuch mit der Abänderung, dass man in eine 4 Maass haltende Glasflasche salzsaures und Stickoxydgas zu gleicher Zeit strömen liess. Die Flasche war mit einem dreifach durchbohrten Kork versehen, die Entwicklungsröhre des Stickoxydgases reichte bis auf den Boden der Flasche, die Entwicklungsröhre der Salzsäure aber war einen halben Zoll von dem Boden entfernt, so dass das Stickoxydgas gerade in den Strom des Salzsäuregases eindringen musste. In der dritten Oeffnung des Stöpsels befand sich eine unter Wasser mündende Gasentwicklungsröhre, um dem entweichenden Gase einen Ausweg zu bah-

Digitized by Google

nen, die Flasche war übrigens zuvor mit Wasser ausgespült worden, so dass ihre Wände feucht waren. Man liess nun zuerst eine Zeit lang salzsaures Gas in die Flasche strömen, um die atmosphärische Luft zu verdrängen, und hierauf leitete man einen gleichmässigen Strom von Stickoxydgas in die Flasche. Die atmosphärische Luft war jedoch noch nicht vollkommen verdrängt, da sich in der Flasche gelbliche Dämpfe bildeten. Nachdem man beide Gase einige Stunden lang hatte in die Flasche strömen lassen, hatte sich eine ölartige gelbgrüne Flüssigkeit gebildet, das Wasser in dem Glase, in welches das überschüssige Gas ausströmte, war in eine rothgelbe, der rauchenden Salpetersäure ähnliche Flüssigkeit verwandelt und das ganze Glas war mit einem gelben Gase angefüllt; dieses besass einen chlorähnlichen Geruch. Die ölartige Flüssigkeit in der Flasche füllte man hierauf in ein Glas, und fand dabei, dass das Entwicklungsrohr der Salzsäure gegen einen Zoll lang an der Oeffnung mit farblosen Krystallnadeln bedeckt war, die sich beim Untertauchen der Röhre in Wasser unter starkem Brausen und Entwickelung von Stickstoffoxydgas auflösten und jedenfalls eine krystallinische Verbindung von Stickstoffoxyd mit Salzsäure waren. Das gelbe Gas in der Flasche war übrigens kein Chlorgas, sondern der Dampf von gasartigem salzsaurem Stickoxyd, wie es sich bei der Analyse erwies. Wurde es nämlich mit Wasser geschüttelt, so löste es sich darin und dieses reagirte auf salpetersaures Silber und schwefelsaure Eisenoxydullösung; das Gas röthete übrigens Lakmuspapier.

Die ölartige grünlichgelbe Flüssigkeit besass einen milderen, bei weitem nicht so scharf sauren Geschmack, wie die concentrirte Salzsäure, röthete Lakmuspapier, war übrigens so flüchtig, dass sie bei einer Temperatur von + 8° R. beständig verdampfte und den Glasstöpsel in die Höhe trieb; brachte man einen Tropfen davon in Eisenvitriollösung, so wurde diese sogleich fast schwarz gefärbt. Wurde sie auf Eisenvitriol in kleinen Krystallen, die mit Wasser bedeckt waren, getropft, so entwickelte sich Stickstoffoxydgas mit Brausen und die Krystalle verwandelten sich in eine braunschwarze Flüssigkeit, aus der sich ein gleichgefärbtes Pulver absetzte, welches wahrscheinlich in der eigenthümlichen Verbindung des Stickstoffoxyds mit Eisenoxydul bestand, die man aber nicht zu isoliren vermochte, denn bringt man Wasser hinzu, um sie auszuwaschen, so löst sie sich unter Brausen und Stickstoffoxydgasentwickelung auf. Deren Isolation gelang auch nicht, als man das schwefelsaure Eisenoxydul mit Alkohol übergoss und nun das salzsaure Stickoxyd hinzutropfte; es bildete sich nach und nach der schwarze Niederschlag, welcher sich aber im Alkohol mit brauner Farbe auflöste und in dieser Lösung beständiger als in der wässerigen Lösung war; aus der alkoholischen Lösung liess er sich nicht durch Aether fällen, indem dabei eine dunkelgrüne ätherische Lösung entstand, welche dem Einflusse der Luft am längsten widerstand. Sobald man der alkoholisch-ätherischen Lösung Wasser zusetzte, schied sich Aether ab und die Flüssigkeit wurde wieder braun.

Digitized by Google

Nachdem man das salzsaure Stickoxyd, wie jene durch das Auffangen des Gases entstandene wässrige Lösung, mehrere Tage der Ruhe überlassen hatte und sie einer neuen Prüfung unterwarf, fand man, dass letztere fast gar kein Stickoxyd mehr enthielt, indem sie nur unmerklich bräunend auf Eisenvitriollösung wirkte; Lakmuspapier wurde sowohl in dem Gase als in der Flüssigkeit selbst sogleich entfärbt, sie war demnach in Chlor verwandelt worden. Das Gas der ölartigen Verbindung röthete im Anfange das Lakmuspapier und später wirkte es bleichend; eben so wirkte die Flüssigkeit selbst, sie bräunte noch die Vitriollösung, jedoch nicht in jenem Grade, wie im Anfange. Uebergiesst man nämlich kleine Stücken Blutlaugensalz mit salzsaurem Stickoxyd, so verwandelt es sich in eine weisse schwammige Masse, ohne dass sich Stickoxydgas entwickelt oder die Flüssigkeit gebräunt wird; setzt man diesem Gemenge etwas Wasser zu, so setzt sich ein weisses Pulver ab, nach und nach wird die Flüssigkeit braun und behält diese Farbe mehrere Tage, während sich an der Wand des Glases Berlinerblau absetzt.

Flusssäure und Stickoxyd. R. bereitete sich eine grössere Menge schwefelsaures Stickoxyd mit der Abänderung, dass er eine Unze Schwefelsäure in eine kleine tubulirte Retorte brachte, durch deren Tubulus die Gasentwicklungsröhre führte, und ihren Hals in eine nicht luftdichtschliessende tubulirte Vorlage münden liess, in welcher sich ebenfalls Schwefelsäure befand; der Tubulus der Vorlage war blos mit einem Trichter bedeckt, so dass die äussere Luft Zutritt hatte. Man wandte zur Gasentwicklung gewöhnliches, mit dem vierten Theile Wasser verdünntes Scheidewasser an, wodurch man einen möglichst gleichmässigen und andauernden Gasstrom erhält, die Schwefelsäure in der Retorte färbte sich, nachdem das Gas eine Viertelstunde hindurchgestrichen war, blaulich, es wurde übrigens keineswegs vollkommen absorbirt, selbst wenn sich die Gasblasen auch nur langsam folgten, sondern der bei weitem grössere Theil ging in die Vorlage über, zog dort Sauerstoff an und verwandelte sich in salpetrige Säure, welche schnell von der in der Vorlage befindlichen Schwefelsäure angezogen wurde, die sich dabei sogleich mit einer Krystallrinde bedeckte, welche durch Umschütteln häufig zerbrochen wurde, um dem Gase fortwährende Einwirkung zu verschaffen. Nach einiger Zeit färbte sich die Schwefelsäure violett, und zuletzt dunkelviolett. Als man nun die Salpetersäure in dem Entwicklungsgefässe erneuern musste und der Gasstrom im Anfange sich etwas lebhaft entwickelte, so entstand eine sehr merkwürdige Reaction, die Säure wurde nämlich in wenig Augenblicken vollkommen entfärbt; als jedoch die Gasentwicklung wieder mehrere Stunden gedauert, hatte die Säure die dunkelviolette Farbe abermals angenommen. Nach 18stündiger Gasentwicklung war die Säure in der Retorte noch vollkommen flüssig, es hatte sich keine Spur von Krystallisation gebildet, während die Säure in der Vorlage, welche fast eben so viel wie die in der Retorte betrug, in eine weisse Krystallmasse übergegangen war. Daraus ergiebt sich nun mit Bestimmtheit, dass das krystallisirte

Digitized by Google

schwefelsaure Stickoxyd am besten unter Mitwirkung von atmosphärischer Luft entstehen könne. Nach beendigter Gasentwicklung verschloss man Retorte wie Vorlage luftdicht. Nach Verfluss von acht Stunden, während der Nacht, hatte die Säure in der Retorte ihre violette Farbe beibehalten; als man die Retorte etwas herumschwenkte, verlor die Säure wie durch einen Zauber ihre violette Farbe und erschien nur gelblich gefärbt, sie krystallisirte übrigens nicht, auch dann nicht, als man sie der Einwirkung der atmosphärischen Luft aussetzte, ob sie gleich sehr mit Stickoxyd geschwängert war.

R. übergoss nun einen Theil feingeriebenen Flussspath in einem mit gläserner Gasentbindungsröhre versehenen Glaskölbchen mit $1\frac{1}{2}$ Theile von dem schwefelsauren Stickoxyd, schüttelte die Mischung durch einander und erhitzte sie; es entwickelte sich im Anfange etwas Stickoxydgas, später Fluorkieselgas. Da auf diese Weise eine Zersetzung Statt fand, so nahm man die Operation in einem Bleikolben vor und fing das Gas in einem Bleigefässe, in welchem sich etwas Wasser befand, auf. Dabei entwickelte sich kein Stickoxydgas, und das übergehende Gas wurde mit Zischen vom Wasser absorbirt; weder die wässrige Lösung noch die sich dabei entwickelnden Dämpfe wirkten auf Lakmuspapier entfärbend, sondern rötheten es nur, woraus sich ergiebt, dass sich kein freies Fluor entwickelt; die Flüssigkeit wirkte auf Eisenvitriol bräunend. Es fragt sich nun, wo bei diesem Versuche das Stickoxydgas der Schwefelsäure hinkommt? Zersetzt es vielleicht die Flussspathsäure zum Theil zu Fluor und verbindet sich letzteres sogleich wieder mit dem Blei? Ein Versuch, beide Gase in einem Bleigefässe zu verbinden, missglückte ebenfalls. (*B. R. XXXII. p.* 164—177.)

Ueber *Radix Sumbul* (persische Moschuswurzel), von H. Reinsch und Buchner sen.

Ueber diese interessante, trotz des vielfachen Verkehrs mit Persien, wie es scheint, bei uns noch ganz unbekannte Wurzel, findet sich die einzige, von Erdmann und Ledebour herrührende Notiz in Dierbach's Bearbeitung des botanischen Theils von Geiger's Handbuch (II. 1955). Nach dieser soll sie aus der Bucharei nach Russland kommen; sie soll Aehnlichkeit mit der weissen Niesswurzel und schwärzlichgraue Oberhaut haben (was auf die hier beschriebenen Wurzeln nicht passt), ferner viel Schleim und ein scharfes, nach Moschus riechendes Harz enthalten, aber kein ätherisches Oel, obgleich das damit destillirte Wasser Moschusgeruch besitzt. Die übrige pharmakognostische Literatur erwähnt dieser Wurzel noch nicht und auch die 1681 zu Paris erschienene *Pharmacopoea persica* enthält keine mit Bestimmtheit darauf zu beziehende Notiz. Jetzt ist die Wurzel durch Hagen und Co in Nürnberg per Pfund zu 2 fl. 30 kr. zu be-

Digitized by Google

ziehen*); nach einer Notiz dieses Hauses kommt sie aus Persien, wahrscheinlich über Nischnei-Nowgorod, nach Europa und wird in ihrem Vaterlande wegen ihres Geruchs gegen mephitische Dünste, besonders bei unterirdischen Arbeiten benutzt.

Die Wurzel ist sehr dick, fleischig, knollig und in Scheiben zerschnitten, deren Durchmesser von 1 bis gegen 4 Zoll geht; die Höhe derselben beträgt ½ bis 1½ Zoll. An denjenigen Stücken, welche von dem obern Theile der Wurzel sind, sieht man, dass der über die Erde hinauswachsende Stengel kaum 1 Zoll dick sein mag. Nach unten theilt sich die Wurzel in wenige dicke Aeste, wovon sich Reste an einzelnen Stücken finden; seitwärts scheint sie wenig befasert zu sein; die Oberhaut ist dünn, graulich braun, etwas geringelt, d. h. mit Querfurchen oder Runzeln versehen; das Parenchym scheint im vegetirenden Zustande sehr fleischig zu sein, im getrockneten Zustande aber ist es zellig blätterig, engfächerig und sehr viele Stärkmehlkügelchen einschliessend, daher ist die frische Schnittfläche gelblichweiss, auch wird sie mit Jod dunkelblau; so aber, wie die Wurzel im Handel vorkommt, erscheinen die alten Querschnittflächen schmuzzig bräunlich gelblich, zum Theil mit ausgetretenem und vertrocknetem Milchsafte bedeckt. Der Geschmack ist gewürzhaft bitter, ziemlich anhaltend, aber nicht widerlich. Das ausgezeichnetste und am meisten charakteristische Merkmal ist unstreitig der Geruch, welcher in einiger Entfernung so stark und deutlich moschusartig ist, dass alle Pharmaceuten, die B. an das Papier, worin sich eine Sumbul-Scheibe eingewickelt befand, riechen liess und um ihre Meinung über den Inhalt befrug, einstimmig urtheilten, es sei Moschus in dem Papiere. Ganz in der Nähe und an dem frischen Schnitte aber ist der Geruch zugleich Apium- oder entfernt Angelica-artig. Der Geruch haftet äusserst fest und wird selbst durch das Waschen aus der Wäsche nicht ganz entfernt. Der Geschmack ist schwach süsslich, moschusähnlich, später brennend aromatisch. Da der Geruch des Moschus durch Ammoniak verstärkt wird, so machte B. den Versuch, etwas von der feinzerschnittenen Wurzel mit sehr verdünntem Ammoniak-Liquor befeuchtet in ein Zuckerglas einzuschliessen: aber nun war ein anderer aromatischer Geruch an die Stelle des moschusartigen getreten. Verdünnte Schwefelsäure erzeugte gleichfalls einen neuen Geruch, den man fast faulig nennen möchte. Als aber ein Scheibchen der Wurzel mit concentrirter Schwefelsäure betröpfelt wurde, entwickelte sich ein sehr starker und unverkennbarer Geruch nach Angelicasäure und die Flüssigkeit färbte sich schön weinroth; erst nach einigen Stunden ging die Farbe ins Braune über, während der Geruch nach Angelicasäure noch andauerte.

Reinsch unterwarf die Wurzel einer Analyse und erhielt Folgendes:

---

* Bereits vor fast 3 Jahren haben wir Proben dieser Drogue in Leipzig gesehen, welche von Hamburger Häusern herrührten. D. Red.

Digitized by Google

Wasser	0,130
Aetherisches, nicht nach Moschus riechendes Oel	—
1. Auszug mit Aether:	
Fast farbloser Balsam	0,126
Wachsartige Substanz	0,002
2. Auszug mit 94 Procent Alkohol:	
Balsam	0,002
Aromatisches Harz	0,003
In Wasser und Weingeist löslicher Bitterstoff	0,010
3. Auszug mit Alkohol von 50 Procent:	
In Wasser löslicher Bitterstoff mit Pflanzenleim und pflanzensauren Salzen	0,064
In Weingeist löslicher, bitterer, gelber Farbstoff	0,040
4. Auszug mit Wasser:	
In kaltem Wasser lösliches Gummi	0,082
Stärkmehl und Salze	0,284
Gallertartiger Absatz	0,072
5. Auszug mit Kalilauge:	
Stärkmehl (mit der Faser verbundenes)	0,100
Unlösliche Pflanzenfaser	0,076
(Verlust 9)	0,991

Der interessanteste Stoff dieser Wurzel ist der mit Aether ausziehbare Balsam, er gleicht in Consistenz und Farbe dem Copaivabalsam, besitzt einen brennend aromatischen Geschmack, nur einen schwachen moschusartigen Geruch, der jedoch stark entwickelt wird, sobald der Balsam einige Zeit mit Wasser in Berührung kommt; er unterscheidet sich durch seine Eigenschaften sehr bestimmt von den meisten übrigen Pflanzensubstanzen; so löst er sich in Schwefelsäure mit einer prächtig blauen Farbe auf, am schönsten erhält man diese Reaction, wenn man eine concentrirte weingeistige Lösung des Balsams in eine mit ihrem gleichen Gewichte Alkohol verdünnte Schwefelsäure tropft.

Erhitzt man den Balsam für sich in einer Retorte, so destillirt im Anfange ein klares gelbliches pfeffermünzartig schmeckendes Oel über, hierauf verwandelt sich der Rückstand in der Retorte in eine indigblaue Masse, während ein smaragdgrünes Oel überdestillirt.

In Kalilauge ist der Balsam leicht löslich und bildet damit eine krystallisirte Salzmasse; löst man diese in Wasser auf und zersetzt sie mit Schwefelsäure, so erhält man den Balsam anscheinend unverändert wieder; übergiesst man diesen mit etwas Wasser und überlässt ihn der Ruhe, so verwandelt er sich nach einigen Tagen zum Theil in schöne wasserklare Prismen vom stärksten Moschusgeruche. Auch noch einige andere Bestandtheile der Wurzel scheinen mehrfaches chemisches Interesse darzubieten.

Digitized by Google

Die Wurzel ist also in jeder Beziehung der Angelica ähnlich und kommt bestimmt von einer grossen Umbellifera. Sie ist nur heller an Farbe, nach unten weniger ästig oder befasert, im Geschmacke weniger gewürzhaft und mehr bitter, und von einem ganz andern Geruche. Man könnte vielleicht vermuthen, dass der Geruch nur künstlich mitgetheilt sei, etwa durch Verpackung zwischen entleerte Moschusbeutel; und diese Vermuthung könnte noch dadurch begründet werden, dass der Moschus von den Persern in grosser Menge verbraucht wird, nicht nur als Luxusartikel, sondern auch als Arzneimittel, denn wir finden in der persischen Pharmakopöe eine ziemliche Anzahl von zusammengesetzten Arzneimitteln, in welchen der Moschus einen Bestandtheil ausmacht. Indessen glaubt B. diess doch nicht, weil der Geruch nicht blos äusserlich anhängt, sondern auch von frischen Schnittflächen der Wurzel sich entwickelt. Es ist kaum zu bezweifeln, dass sie in ihren medicinischen Eigenschaften der Angelica nahe steht. (*B. Rep. XXXII. p.* 210—221.)

Ueber die analytische Untersuchung von Gemengen der verschiedenen Säuren des Schwefels, von Fordos u. Gelis.

Die schon früher nicht unbedeutende Schwierigkeit, das relative Verhältniss der verschiedenen Säuren des Schwefels in ihrem Gemenge genau zu bestimmen, hat sich durch die Entdeckung der beiden neueren Säuren des Schwefels durch Langlois und durch Fordos und Gélis noch vergrössert*. Glücklicherweise ist das Verhalten der verschiedenen Schwefelsäuren zu Chlor und Jod so bestimmt, dass es eine scharfe Analyse von Gemengen gestattet, in welchen alle 4 älteren Säuren nebst einer der beiden neuen zugleich vorhanden sind. Die beiden neuen Säuren verhalten sich zu Chlor und Jod so ähnlich, dass den Verfassern eine Trennung dieser beiden unter einander noch nicht gelungen zu sein scheint.

Chlorgas und Jod sind bekanntlich ohne Wirkung auf Schwefelsäure und Unterschwefelsäure; die schweflige Säure wird zu Schwefelsäure oxydirt und auf jedes Aeq. Schwefelsäure entsteht auch ein Aeq. Chlor- oder Jod-Wasserstoffsäure. — Unterschwefligsaure Salze geben in concentrirten Lösungen mit Chlorgas Schwefel, schweflige Säure, Schwefelsäure und Chlorschwefel; bei verdünnten Lösungen

---

* Berzelius unterscheidet in der neuesten Auflage seines Lehrbuchs die Schwefelsäuren in Monothionsäuren (Schwefelsäure u. schweflige Säure), Dithionsäuren (Dithionsäure oder Unterschwefelsäure und dithionige Säure oder unterschweflige Säure), Trithionsäure (geschwefelte Unterschwefels. von Langlois) und Tetrathionsäure (zweif. geschwefelte Unterschwefelsäure von Fordos und Gélis). Wir werden wenigstens für die beiden neuen Säuren uns für die Folge dieser Namen bedienen.

Digitized by Google

fällt letzterer weg, aber es gelingt nie, alle Säuren blos in Schwefelsäure zu verwandeln. In Auflösungen der Salze beider neuen Säuren oxydirt Chlor leicht alle Schwefel zu Schwefelsäure, wenn aber die Lösung nicht hinreichend verdünnt ist, bildet sich zugleich etwas Chlorschwefel. — Jod wirkt auf die Salze der neuen Säuren nicht, dagegen verwandelt es bekanntlich die unterschwefligsauren Salze unter Absorption von ½ Aeq. Jod in Jodmetalle und zweifach geschwefelt unterschwefelsaure (tetrathionsaure) Salze. — Hiernach würde zu Analyse eines Salzgemenges, welches Schwefelsäure, schweflige Säure, Unterschwefelsäure, unterschweflige Säure und Tetrathionsäure (oder Trithionsäure, was sich für das Verfahren gleich bleibt) enthält, die Lösung in vier gleiche Theile zu theilen und diese folgendermaassen zu behandeln sein:

Erste Portion. Aus dieser wird mit Chlorbaryum die Schwefelsäure bestimmt. Der Niederschlag wird erst mit Wasser, dann mit verdünnter Salzsäure ausgewaschen. Vor der Fällung darf man die Flüssigkeit nicht ansäuren, da man sonst zu viel Schwefelsäure erhält in Folge einer partiellen Oxydation der frei werdenden schwefligen Säure.

Zweite Portion. Diese wird mit etwas kohlens. Magnesia versetzt (welche das Jod selbst nicht, wohl aber die gebildete Jodwasserstoffsäure bindet und dadurch secundäre Reactionen verhindert) und dann mit Jod behandelt (in fester Gestalt oder als Tinctur von bestimmtem Gehalte) bis die Flüssigkeit gelb wird. Man bemerkt genau das verbrauchte Gewicht Jod und bestimmt nachher abermals die Schwefelsäure als Barytsalz. Die Differenz dieser und der vorigen Bestimmung lässt sogleich die schweflige Säure und die zu ihrer Verwandlung in Schwefelsäure erforderlich gewesene Menge Jod berechnen. Zieht man diese berechnete Jodmenge von der wirklich verbrauchten ab, so ergiebt sich daraus die unterschweflige Säure.

Dritte Portion. Durch Behandlung mit Jod verwandelt man alle schweflige Säure in Schwefelsäure, alle unterschweflige Säure in Tetrathionsäure. Darauf wird durch Behandlung mit Chlorgas letztere zu Schwefelsäure oxydirt, die gesammte Schwefelsäure bestimmt und aus der Gewichtsdifferenz des in diesem und dem vorigen Versuche erhaltenen schwefels. Baryts ergiebt sich die Tetrathionsäure, von welcher aber die erst durch Jod aus der unterschwefligen Säure gebildete Menge abzuziehen ist. Hier kommt sehr viel auf vollkommnes Auswaschen des schwefelsauren Baryts an, da dieser schwerlöslichen jodsauren Baryt enthält.

Vierte Portion. In dieser ist nun endlich der gesammte Schwefel als Schwefelsäure zu bestimmen, um auch die Unterschwefelsäure zu erhalten. Die Unterschwefelsäure lässt sich aber schwer oxydiren. Kann man die Flüssigkeit zur Trockne bringen, ohne dass ein Theil der flüchtigen Säure entweicht, so dampft man geradezu ab und behandelt den Rückstand mit rauchender Salpetersäure u. s. w. Im Gegentheile hat man vor dem Abdampfen die Flüssigkeit mit einer hinreichenden Menge Natron zu Bindung der flüchtigen Säure zu ver-

Digitized by Google

setzen. (*Ann. de Ch. et de Phys. Trois. Sér. IX.* 1843. *Sept. p.* 105—110.)

Ueber einige Anwendungsarten des Copaivabalsams, von Jacob Bell.

Der Verf. bemerkt zuvörderst, dass man in England beim Verkaufe den in Frankreich üblichen Unterschied zwischen fest werdendem (*solidifiable*) und nicht fest werdendem Balsam in der Regel nicht beobachtete (wenn gleich öfter jener als Para-, dieser als New-York-Balsam bezeichnet und letzterer, wie in Frankreich, geringer bezahlt wird) und überhaupt Verschiedenheit der vorkommenden Sorten ausser Acht lässt. Von der Anwendung des unvermischten Balsams, wie sie bei uns mit Recht die üblichste ist, scheinen die englischen Praktiker keine grossen Freunde zu sein.

Zum Festwerden des Balsams dient Aetzkalk noch besser, als Magnesia; $^1/_{15}$ Aetzkalk erhärtet den Balsam in 4—5 Stunden. Diese Verbindung wird in Frankreich in Form von mit Zucker oder Gallertkapseln überzogenen Plätzchen verkauft.

In England werden ausser dem Balsam selbst das durch Destillation gewonnene Copaivaöl (welches kupferhaltig sein kann, wenn es aus kupfernen Gefässen destillirt wurde), so wie das nach dieser Destillation zurückbleibende harte Harz (welches in dem erwähnten Falle viel Kupfer auflöst) angewendet. Letzteres lässt sich, durch kochendes W. erweicht, leicht zu Pillen formen, wird aber für wenig wirksam angesehen. Häufiger wird das Oel angewendet, entweder mit Wasser geschüttelt, oder mit Schleim und aromatischen Tincturen versetzt. Da es sich aber schlecht nimmt, ist es besser die Pillenform zu wählen. Aus 120 Tropfen Copaivaöl, 20 Grain Seife und 2 Drachmen *Magnesia usta* erhält man ziemlich schwer eine gehörige Pillenmasse, die man rasch in Pillen formen muss, welche dann bald hart werden und sich gut halten. Lässt man die Masse stehen, so zerfällt sie leicht zu Pulver; reibt man sie zu lange, so wird sie im Gegentheil flüssig und verliert alle Consistenz. Aus obiger Masse soll man 24 Pillen machen, deren jede 5 Gr. Magnesia, 1 Gr. Seife und 5 Tropfen Oel enthält, aber doch nicht grösser ist, als eine gewöhnliche 5 Gran Pille.

Ausserdem verkauft man noch ein sogenanntes lösliches Copaivaharz, diess ist aber weiter nichts als die Kali-Harzseife, welche man erhält, wenn man Copaivabalsam mit Kalilauge kocht, dann die Flüssigkeit stehen lässt, bis sie sich deutlich in zwei Schichten getrennt hat, darauf die obere, klare, wässrige Schicht (eine Auflösung der Harzseife) abzieht und zur Trockne verdampft. Die Verbindung des Copaivabalsams mit Kali scheint überhaupt eine ganz vorzüglich milde und gut wirkende Form zu sein (das bekannte Erscheinen des Balsams im Urin nach seinem unvermischten Genusse tritt nicht ein, wenn

Digitized by Google

er in Verbindung mit Kali genommen wird) und folgende Mixturen sind in England sehr beliebt: ℞ *Mucilag. G. arab.* ʒvj misce terendo cum *Bals. Copaiv.* ʒjjj, *Liq. Kali caust.* ʒjβ, *Aqua destill.* ℥jβ ut f. l. a. Emulsio, cui adde *Syr. Aurant.* ℥β. Ferner: ℞: *Bals. Copaiv.* et *Spir. Lavendul. compos.* ana ʒjjj, *Liq. Kali caust.* ʒjj. M. Noch milder, als Mixturen der letztern Art, wirkt natürlich die von dem ätherischen Oel befreite Lösung der Harzseife. Eine solche bildet die Basis des Frank'schen Specificums. Letzteres wird nach Rowland in Liverpool so bereitet, dass man gleiche Theile *Bals. Copaiv.* und *Liq. Kali caust.* zehn Minuten mit einander kocht und jedem Pfunde (p. c.) der Mischung 2 Unzen *Spir. nitri dulcis* zusetzt; dann einige Stunden stehen lässt und die unter dem oben abgeschiedenen Oele befindliche klare Flüssigkeit abzieht. Nach Mowbray enthält Frank's Mittel auch Kohlensäure und neben dem Salpeteräther noch ein Aromaticum, etwa Cardamomentinctur. Bell giebt folgende Vorschrift, welche eine vollständigere Verseifung erzielen soll: ℞. *Bals. Copaiv.* p. jj, *Liq. Kali caust.* p. jjj, *Aq. destill.* p. vjj, coque per horae quadrantem et adde *Spir. nitri dulc.* p. j. Auch hier wird die Flüssigkeit klar abgegossen. Sie ist dann in allen Verhältnissen mit Wasser mischbar. Dennoch verdient sie den Namen *soluble copaiva* nicht ganz, weil sie fast Nichts von dem ätherischen Oele enthält.

Ein Mr. Allen in Leeds verkauft ein „*Sal Copaibae*," ein Präparat, von welchem gerühmt wird, dass es den Balsam in concentrirtester Form enthalte. Die Bereitungsart ist aber nicht bekannt. Vor einigen Jahren wurden von Elliotson Versuche damit gemacht, es ist aber nicht in allgemeine Anwendung gekommen, da die Unze 24 Schillinge kostet. (*Dubl. Journ. of med. So.* 1843. *Nov. p.* 315—319.)

Ueber das Sulfamid, von Jacquelain.

Der Verf. erklärt sich nicht einverstanden mit der Rose'schen Arbeit über diesen Gegenstand; er konnte in dem beobachteten Darstellungsverfahren, welches sich nicht immer gleich blieb, nicht die genügende Garantie für Reinheit des Products erblicken, da es ausserordentlich schwierig ist, den Einfluss mechanisch absorbirten Wasser- und Ammoniakgases abzuhalten, wo es sich um Behandlung fein pulverisirter Körper dreht. Der Verf. glaubt überhaupt auf die Schwierigkeit aufmerksam machen zu müssen, welche bei genauer Bestimmung der Zusammensetzung mancher Körper dadurch entsteht, dass feste pulverisirte Körper Gasarten und Dämpfe in sehr bestimmten Verhältnissen zu absorbiren im Stande sind (so nimmt z. B. bei 100° getrocknetes und dann noch 2 Aq. enthaltendes Eisenoxydhydrat an der Luft stets genau 1 Aeq. Wasser wieder auf). Es ist hier sehr schwer, die Grenze zwischen chemischer Verbindung und mechanischer Absorption zu finden. — Auch die fünf Analysen Rose's befriedigen

Digitized by Google

den Verf. nicht, da keine genaue Angabe über den Grad der Reinheit und die Entstehungsweise der einzelnen analysirten Portionen beigefügt ist.

Um ein wirklich von Wasser und absorbirtem Ammoniakgas freies und stets gleiches Sulfamid herzustellen, muss man sich zuerst wahrhaft wasserfreie Schwefelsäure verschaffen und dieselbe auch wasserfrei erhalten. Zu dem Ende destillirt man Nordhäuser Schwefelsäure aus einer damit zu $^2/_3$ gefüllten Glasretorte, welche luftdicht mit einer tubulirten Vorlage verbunden ist, in deren Tubulus wieder luftdicht ein gekrümmtes, mit etwas Nordhäuser Schwefelsäure gefülltes Sicherheitsrohr eingesetzt ist. Man umgiebt die Vorlage mit Eis und destillirt langsam, bis die Säure in der Retorte entfärbt ist. Das erste Product ist stets unrein; man nimmt daher die Vorlage ab, verbindet sie rasch mit einer zweiten ähnlichen Vorlage, indem man sie selbst zum Destillationsgefässe macht, und destillirt noch einmal im siedenden Wasserbade. Will man ganz sicher gehen, so kann man das Destillat noch zweimal bei 60° C rectificiren. — Die erste Trennung der wasserfreien Schwefelsäure geschieht nicht unter 190° und unter einem eigenthümlichen Geräusche. Es muss daher, bei dem niedrigen Kochpunkte der einmal isolirten wasserfreien Schwefelsäure, wohl eine bestimmte Verbindung der wasserfreien Säure mit dem ersten Hydrate geben. In der That behielt der Verf., als er eine krystallisirte Masse von Schwefelsäure durch Rectification bei 60° C. von aller wasserfreien Säure befreit hatte, in der Retorte eine halbdurchsichtige, gallertartige, bei + 16° flüssige Säure, die stark rauchte. Ein ähnliches Product wurde erhalten, als man wasserfreie Schwefelsäuredämpfe in Schwefelsäurehydrat leitete.

Hat man sich also wasserfreie Schwefelsäure verschafft, so kann die Bildung des Sulfamids vor sich gehen. Dazu gehört ein $^1/_2$ Litre-Ballon, welcher die Ingredienzien für Entwicklung von Ammoniakgas enthält, und mittels dreier 60 Centim. langer, mit Aetzkalistücken erfüllter Röhren mit einem kurz- und weithalsigen Ballon von 8 Litres Inhalt communicirt; in den letzteren Ballon, dessen Hals durch einen Kork verschlossen ist, tritt die Ammoniakgasröhre bis in die Mitte ein, in gleicher Weise geht durch den Kork das mit der Retorte mit wasserfreier Schwefelsäure verbundene Rohr und ein drittes Rohr, um die überschüssigen Dämpfe fortzuführen. — Man füllt nun zuerst den Ballon mit trocknem Ammoniakgas; setzt dann die Schwefelsäureretorte mit dem Ballon in Verbindung und lässt durch ganz gelinde Erwärmung derselben so viel Schwefelsäuredämpfe in den Ballon treten, dass das Ammoniak immer im Ueberschusse bleibt. Man ermittelt diess leicht durch ein über das gerade Rohr gehaltenes Stück feuchten Curcumapapiers. Man kühlt den Ballon nicht ab, sondern sorgt nur dadurch, dass man die, die Gase herbei führenden, Röhren weit genug in den Ballon treten lässt, dafür, dass die ziemlich bedeutende Wärmeentwicklung nicht den Hals zersprengen kann. Man fährt so fort, bis alle wasserfreie Schwefelsäure consumirt ist. War dieselbe rein gewesen, so muss die Retorte, welche dieselbe enthielt, jetzt so

Digitized by Google

rein erscheinen, als wenn sie gar nichts enthalten hätte. — Bei dieser Operation setzt sich das Sulfamid als dichter weisser Schnee im Ballon ab. Man bringt nun dieses erste Product in einen zweiten Ballon, erwärmt es darin zum Schmelzen und leitet in die flüssige Masse so lange trocknes Ammoniakgas, bis sie wieder zu erstarren beginnt. Man hat dann eine weisse, vollkommne luftbeständige Masse, die sich unter Kälteentwicklung in Wasser auflöst und aus dieser Lösung (welche durch Chlorbaryum nicht gefällt wird) krystallisirt. Diese krystallisirte Verbindung ist nun eine vollkommen reine und constante. Sie kommt überein mit der Rose'schen Verbindung, wenn dieselbe völlig von anhängendem Ammoniakgas befreit ist, was aber bei der pulverigen Verbindung erst bei 100° vollständig geschieht. Nach des Verf. Versuchen verlor pulveriges ammoniakhaltiges Sulfamid im Vacuo während 8 Tagen bis 4 Wochen bei gewöhnlicher Temperatur 1—9 p. c. an Gewicht, obgleich vorher das meiste Ammoniak durch einen trocknen Luftstrom ausgetrieben war. Aber erst bei 100° erhielt man ein Product, dessen Lösung Chlorbaryum nicht fällte und dessen Zusammensetzung mit den Krystallen übereinstimmte.

Für die Analyse wurden die Krystalle vorher pulverisirt, erst zwischen Fliesspapier, dann im Wasserbade und zuletzt im Vacuo getrocknet. Stickstoff und Wasserstoff wurden dann durch Verbrennung, die Schwefelsäure aber durch Mengung mit kohlensaurem Natron und sehr wenig Salpeter u. s. w. bestimmt. Man erhielt*:

$N_2 H_6$	24,56	25,01	25,36	24,10	24,40	24,01	24,75	3 =	643,50	24,30
S	31,08	31,11	30,95					4 =	804,64	30,38
O								12 =	1200,00	45,32
									2648,14	100,00

Wenn man die wässrige Lösung des Sulfamids unter Ausschluss der Luft mit ammoniakalischer Chlorbaryumlösung oder Barytwasser in leichtem Ueberschusse vermischt, so erhält man einen Niederschlag, welcher, erst mit luftfreiem Wasser, dann mit Weingeist ausgewaschen, getrocknet und analysirt wie oben, folgende Resultate gab:

$N_2 H_6$	6,36	5,66	6,03	5,48	1 =	214,5	5,90
Ba O	53,61	54,18	53,90		2 =	1913,8	52,71
S	17,67	16,48	16,81	16,88	3 =	603,5	16,61
O					9 =	900,0	24,75
						3631,78	100,00

Bei der Berechnung ist ein kleiner Barytüberschuss in der analysirten Verbindung angenommen, weil ja in der Regel bei Fällungen auf nassem Wege der Niederschlag einen Theil der erzeugenden Substanzen mit sich reisst.

Das krystallisirte Sulfamid reagirt sauer, löst sich sehr leicht in Wasser unter Kälteentwicklung; die Lösung wird durch Alkohol

* Rose erhielt 69,6—73,8 p. c. Schwefelsäure und 29,3 $N_2 H_6$.

Digitized by Google

gefällt, aber nicht verändert durch salpetersaures Silber, schwefelsaures Kupferoxyd, schwefelsaures Manganoxyd und neutrales (oder angesäuertes) Chlorbaryum. Durch längeres Kochen trübt sich das ursprünglich klare Gemisch von Sulfamidlösung und Chlorbaryum, eben so durch Behandlung mit Chlor oder Salzsäure in der Wärme, doch gelingt es nie, auf diese Art allen Schwefel in durch Chlorbaryum fällbare Schwefelsäure zu verwandeln. Dass alkalisch gemachte Chlorbaryumlösung einen Niederschlag bewirkt, ist schon erwähnt worden; dieser Niederschlag bildet bei Anwendung concentrirter Lösungen kleine Nädelchen. Basisch essigsaures Blei fällt Sulfamidlösung weiss und flockig. Wäscht man diesen Niederschlag mit luftfreiem Wasser gehörig aus und zersetzt ihn durch Schwefelwasserstoff, so fällt alles Blei heraus und man behält eine saure Flüssigkeit, welche Barytwasser sättigt und damit ein lösliches, in Blättern krystallisirendes Salz bildet, welches bei Behandlung mit Chlor sogleich schwefelsaures Baryt fallen lässt, bei Erhitzung mit Aetzkali aber Ammoniak entwickelt.

Das Sulfamid ist ohne Zersetzung schmelzbar. Bei etwas grösserer Hitze giebt es Ammoniak, schwefligsaures Ammoniak und einen Rückstand von saurem schwefelsaurem Ammoniak. — In concentrirter Schwefelsäure löst sich das Sulfamid in der Kälte ohne Zersetzung; in der Hitze entwickelt sich sogleich schweflige Säure. — Lässt man die wässrige Lösung des Sulfamids in einem blos mit Papier bedeckten Gefässe stehen, so erhält man nach langer Zeit Krystalle von schwefelsaurem Ammoniak (SO_3, N_2 H_6, H_2O) und freie Schwefelsäure.

Die oben analysirte Barytverbindung ist wenig löslich in Wasser, leicht, aber nur vorübergehend, löslich in reiner Salzsäure, unlöslich in alkalischem Wasser. Bei 160° giebt sie schwefligsaures Ammoniak und hinterlässt schwefelsaures Baryt. Mit concentrirter heisser Schwefelsäure entwickelt sie schweflige Säure. (*Ann de Ch. et de Phys. Trois. Sér. VIII.* 1843. *Juill. p.* 293—309.)

Darstellung des reinen und schwefelsauren Cicutins, nach Ville.

Die Pflanzen der Cicuta werden zu der Zeit gesammelt, wo sie eben anfangen wollen, zu blühen, sogleich gereinigt, zu einem feinen Brei zerstossen und möglichst rasch ausgepresst. Der ausgepresste Saft wird mit ungefähr 1 p. c. Schwefelsäure versetzt, durch Erhizzung coagulirt und sogleich filtrirt. Man bringt ihn dann in eine mit Vorfass und Vorlage versehene tubulirte Retorte, die auf einem gut ziehenden Ofen steht, und dampft ihn bei einer nicht über 80° C steigenden Temperatur zur Hälfte ein. Hierauf schüttet man ihn in eine doppelt tubulirte Flasche, deren seitliche Tubulatur mit einem Hahne

Digitized by Google

versehen ist, fügt 1/8 seines Gewichts Aetzkali zu und übergiesst ihn mit einer Schicht Aether, welche an Volum dem Safte gleich kommt. Nach etwa 2 Stunden hat sich alles Cicutin abgeschieden und in den Aether gezogen; man zieht den Aether durch die seitliche Tubulatur ab und destillirt in einer Retorte bei gelinder Wärme. Das Cicutin bleibt als schwach gefärbte ölige Flüssigkeit von hinreichender Reinheit für den medicinischen Gebrauch zurück. Will man es ganz rein haben, so muss man es umdestilliren und das Destillat in Glasröhren auffangen, die man sogleich zuschmilzt.

Vor dem reinen Cicutin hat in Bezug auf grössere Haltbarkeit und mildere Wirkung das schwefelsaure Salz grosse Vorzüge. Man erhält es in einer für die Anwendung geeigneten haltbaren Form, wenn man Cicutin mit verdünnter Schwefelsäure genau neutralisirt, die Flüssigkeit bei 80° zur Syrupsconsistenz abraucht, den Rückstand wägt und mit einer gleichen Menge weissen Zuckers versetzt. Man kann dabei übrigens leicht die Zuckermenge so reguliren, dass ein bestimmtes decimales Gewichtsverhältniss zwischen dem Präparate und dem frisch ausgepressten Schierlingssafte hergestellt wird. (*Bull. de thérap. XXV. p.* 282—283.)

Kleinere Mittheilungen.

Ricinussamen und Ricinusöl. Es ist bekanntlich nicht wahrscheinlich, dass die purgirende Kraft des Ricinusöls im Oele selbst liege, sondern die sehr ungleiche Wirksamkeit spricht vielmehr dafür, dass die Wirkung in jenem scharfen, ölig harzigen Stoffe ihren Grund habe, dessen Gegenwart im Ricinusöle Soubeiran nachgewiesen hat. Dieses scharfe Harz geht natürlich beim Auspressen nur z. Th. und in veränderlichen Mengen in das Oel über, während der grösste Theil in den Samen zurückbleibt. Mialhe hat sich nun durch Versuche überzeugt, dass eine aus frischen entschälten Ricinussamen (in Frankreich gewachsen) bereitete Emulsion die heftigsten Wirkungen hat, so dass sie in einer Gabe, welche 10 Grm. Samen enthält, das fürchterlichste Brechen und Purgiren erzeugt, und selbst bei Verminderung dieser Gabe bis auf 1 Grm. das Brechen noch nicht ganz wegfällt. Dagegen ist eine Emulsion von 20—50 Centigr. der frischen Samen ein sehr angenehmes und sicheres Purgirmittel. Durch diese Versuche ist zugleich das Vorurtheil widerlegt, als ob französischer Ricinussamen nicht scharf sei. (*Bull. de thérap. XXV. pag.* 43—45.)

Analyse der Chinawurzel (von *Smilax China*): Nach Reinsch lassen sich aus 1000 Theilen dieser Wurzel ausziehen: durch Aether 3 wachsartiger Stoff, 4 balsamisches in Weingeist lösliches Harz; durch 75 p. c. Weingeist 28 Smilacin (ferner Zucker, Gerbsäure, harziger Farbstoff und wenig Salze), durch 36 p. c. Weingeist 48 Gerbsäure nebst Apothem, Salzen, einem rothbraunen gummiartigen Farbstoffe und einem krystallinischen Körper; durch kaltes Wasser 26 Gummi, Pflanzenleim und Kali-, Kalk- und Mangansalze; durch heisses Wasser 235 Stärkmehl; durch Kalilauge 340 Stärkmehl mit Gerbsäure; endlich 200 Pflanzenfaser und 120 Wasser. — Die Annahme eines kry-

Digitized by Google

stallinischen Stoffs im weingeistigen Auszuge gründet sich auf die Bildung einer krystallinischen Haut bei Verdampfung dieses Auszugs. Ausser dem, im kalten wässrigen und alkalischen Auszuge ausschliesslich vorhandenen gewöhnlichen Stärkmehl enthält der heisse wässrige Auszug noch eine durch Jodtinctur rothbraun werdende Stärkeart. (*Buchn. Repert. XXXII. p.* 145—164.)

Zerstörung des Glases durch concentrirte Säuren und Aetznatron. Nach Overbeck's Bemerkung findet die durch Juch beobachtete Zerstörung weissen Glases durch Königswasser bei weissen, sehr kalihaltigen Gläsern auch durch längeres Stehen von concentrirter Salzsäure, Schwefelsäure und Salpetersäure darin Statt. Die Gläser werden ganz mürbe, bekommen Risse und fallen auseinander. — Nach Wackenroder's Beobachtung übt ätzende Natronlauge eine gleich zerstörende Wirkung auf weisse Glasflaschen aus. — Grünes Glas wird sowohl von Säuren, als von Alkalien weit weniger angegriffen. (*Arch. der Pharm. XXXVI. p.* 161—162.)

Zusammensetzung des kohlensauren Zinkoxyds. Das aus Zinksalzen durch kohlensaure Alkalien gefällte kohlensaure Zinkoxyd soll nach Smithson = 3 ZnO, CO_2 + 5 ZnO, H_2O + H_2O, nach Berzelius = 2 (ZnO + 3 H_2O) + 3 ZnO, CO_2 sein. Beide Formeln stimmen aber mit Smithson's Analyse nicht überein. Wittstein analysirte das Salz mit gleichem Resultate wie Smithson und danach ist es = ZnO, CO_2, H_2O + 2 ZuO, H_2O:

	Sm.	Wittst.		
ZnO	71,4	71,5	3	71,1
CO_2	13,5	13,0	1	13,0
Aq	15,1	15,5	3	15,9
	100,0	100,0		100,0

(*B. R. XXXII. p.* 188.)

Kupferhaltiger Essig: Bei einer Prüfung des Essigs von 28 verschiedenen Fabrikanten in Dresden fand Meurer das Fabrikat vollkommen unverfälscht, aber in 7 Fällen Spuren, in 4 Fällen grössere Mengen von Kupfer enthaltend. Es fand sich, dass die Ursache davon theils in der Anwendung des sauren Nachlaufs der Brennereien mit kupfernen Kühlgeräthschaften, theils in der Benutzung des sogenannten Backwassers (d. h. des zum Reinigen der Formen und kupfernen Geräthe angewendeten Wassers) der Zuckersiedereien, theils endlich in der Anwendung kupferner Heber oder der Auskochung der Holzspäne in kupfernen Kesseln u. s. w. zu suchen war. Die Fabrikanten wurden zu grösster Reinlichkeit und Vermeidung kupferner Gefässe, so wie dahin angewiesen, aus dem Nachlauf und dem Backwasser vor der Anwendung durch Einlegen polirter Eisenstäbe das Kupfer zu entfernen. (*Arch. der Ph. XXXVI. p.* 158—160.)

Verfälschung der Kartoffelstärke. Dietrich macht auf die Verfälschung der Kartoffelstärke durch zerkleinerte Faser, welche in einer von Magdeburg bezognen Sorte bis 50 p. c. betrug, aufmerksam. (*Arch. der Ph. XXXVI. p.* 163.)

Digitized by Google

Anzeiger.

Die Gebühren für die Zeile oder deren Raum sind 2 Ngr. — Alle angezeigten Bücher sind durch **Leopold Voss** in **Leipzig** zu beziehen.

Verzeichniss

der neuesten chemischen und pharmaceutischen

Geräthschaften

mit Abbildungen,

welche in der Arznei-Waaren-Handlung

von

Wenzel Batka in Prag

zu haben sind.

gr. 8. geh. 6 gGr. (7½ Ngr.)

Es ist der Nummer 32 des pharmaceutischen Centralblattes ein (unvollkommener) Probedruck beigelegt worden, und ergeht an das betreffende Publicum höfliche Einladung, dem Unterzeichneten den Bedarf durch die zunächst gelegene Buchhandlung wissen zu lassen.

Joh. Ambr. Barth in Leipzig.

Bei **Karl Winter** in **Heidelberg** ist erschienen:

Leopold Gmelin,

Geh. Hofrath und Professor in Heidelberg,

HANDBUCH der **CHEMIE**

vierte umgearbeitete und vermehrte Auflage.

IIr. Band oder Lieferung. 8—14 à 15 Ngr. (12 gGr.)

zusammen 3 Rthr. 15 Ngr. (12 gGr.)

In wenigen Wochen wird die 1e und 2e Lieferung des III. Bandes ausgegeben und dieser zu Anfang des Sommers 1844 fertig sein.

Im Verlage von **Friedr. Hofmeister** in **Leipzig** wird erscheinen:

Reichenbach, L. Deutschlands Flora in naturgetreuen Abbildungen nebst erläuterndem Texte.

Wohlfeile Ausgabe in Heften von 10 Kupfertafeln, halbcolorirt.

à 20 Ngr. (16 gGr.) = 48 kr. C.-Mze.

Ausführliche Anzeigen sind in allen Buchhandlungen zu haben. Bestellungen werden schon jetzt angenommen.

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Hirschfeld.**

Digitized by Google

Pharmaceutisches Central Blatt.

27. Decbr. 1843. № 59.

Redaction: Dr. A. Weinlig.

INHALT. Ueber die Desoxydation des Kaliumeisencyanids und der Eisenoxydsalze, von SCHOENBEIN. — Ueber die Oxydation des Kaliumeisencyanürs, der Eisenoxydulsalze und des weissen Cyaneisens, von SCHOENBEIN. — Zu dem Streite über Fettbildung im thierischen Organismus.

KL. MITTH. Unächt vergoldete Pfefferkuchen.

Ueber die Desoxydation des Kaliumeisencyanids und der Eisenoxydsalze, von SCHOENBEIN.

Wird in eine wässrige Lösung des Kaliumeisencyanids ein Eisendraht von reiner Oberfläche gelegt, so überzieht sich derselbe schnell mit einer Schicht Berlinerblaus, und bringt man eine Anzahl solcher Drähte in die gedachte Lösung, so scheidet sich bald in merklicher Menge ein hellblauer Körper aus, der, an die Luft gebracht, eine tiefblaue Farbe annimmt. Lässt man in die Cyanidlösung, während sie mit metallischem Eisen in Berührung steht, Luft oder reines Sauerstoffgas einströmen, so findet die Bildung der blauen Materie viel rascher Statt. Wird anstatt des Eisendrahtes fein zertheiltes Eisen in die Lösung gebracht und durch eine Glasröhre Luft eingeblasen, so geht die Reaction noch rascher vor sich.

Hat Eisen auch noch so kurze Zeit mit der Cyanidlösung in Berührung gestanden, so wird die Lösung schon so verändert sein, dass sie, mit einer Eisenoxydsalzlösung versetzt, sich blau färbt,

Kocht man besagte Lösung so lange, bis alle Luft aus ihr vertrieben ist, und bringt hierauf in dieselbe einen Eisendraht, von dem man ebenfalls die an ihm haftende Luft durch Erhitzung in siedendem Wasser entfernt hat, so tritt die Bildung des blauen Körpers am Drahte nicht ein, wenigstens nicht in merklichem Grade, so lange man die Flüssigkeit im Sieden erhält. Lässt man die Cyanidlösung abkühlen, so sieht man bald das Metall mit einer blauen Hülle sich umziehen, vorausgesetzt, man habe die Berührung zwischen der Luft und der Cyanidlösung nicht aufgehoben.

Digitized by Google

Man liess zehn Minuten lang die Cyanidlösung in einem Glaskölbchen sieden und eben so lange eine Anzahl blanker Eisendrähte in kochendem Wasser liegen. Letztere brachte man hierauf möglichst schnell in die siedende Cyanidlösung, liess dann dieselbe noch einige Minuten lang sieden und verschloss nun das Kölbchen möglichst luftdicht. Während des ersten Tages blieben die Metalldrähte vollkommen glänzend, am folgenden bemerkte man jedoch an denselben mehrere blaue Stellen, deren Zahl und Umfang immer grösser wurde und von denen später feine, etwas schmutzig blau gefärbte Fäden auswuchsen.

Ein gleiches Kölbchen wurde mit unausgekochter Cyanidlösung und blanken Eisendrähten gefüllt und offen hingestellt. Nach Verfluss weniger Stunden waren die Drähte nicht nur mit einer blauen Hülle umzogen, sondern man sah auch schon eine grosse Zahl der erwähnten blauen Fäden von den Drahtstücken aus in die Flüssigkeit sich erheben.

Das Auftreten der erwähnten blauen Fäden ist eine Thatsache, welche besondere Aufmerksamkeit verdient, da sie zu beweisen scheint, dass der berlinerblauartige Körper an Stellen der Cyanidlösung sich zu bilden vermag, wo sich kein metallisches Eisen befindet.

Lässt man metallisches Eisen lange genug in Berührung mit der Kaliumeisencyanidlösung stehen, so wird diese beinahe völlig entfärbt, wie sie auch das Vermögen verliert, auf blankem Eisen Berlinerblau zu bilden. Eine so beschaffene Lösung liefert mit salpetersaurem Eisenoxyd starke und tief blaue Niederschläge, mit schwefelsaurem Eisenoxydul dagegen weisse.

Kaum weniger rasch als das Eisen wirkt auch metallisches Zink zersetzend auf das gelöste Cyanid ein. Stellt man in ein offenes Gefäss, das mit dieser Lösung gefüllt ist, blanke Streifen von Zinkblech, so erscheinen bald an denselben gelblich-weisse Punkte und es setzt sich nach einiger Zeit auf dem Boden des Gefässes ein pulverförmiger, etwas schmutzig weisser Körper ab. Nach vorläufigen Untersuchungen besteht er aus Kaliumzinkcyanid, dem wahrscheinlich etwas Zinkoxyd beigemengt ist. Hat sich einmal nur eine Spur dieses weissen Körpers gebildet, so wird die rückständige Cyanidlösung durch salpetersaures Eisenoxyd gebläut, und es fällt damit der Niederschlag von Berlinerblau reichlich aus, wenn die Einwirkung des Zinks auf die Cyanidlösung längere Zeit gedauert hat. Die so veränderte Lösung vermag ebenfalls nicht mehr auf blankem Eisen Berlinerblau zu erzeugen. Ein sehr beachtungswerther Umstand ist die Thatsache, dass die durch Zink veränderte Cyanidlösung in merklicher Menge Ammoniak entwickelt, wenn dieselbe mit Kalihydrat versetzt und erwärmt wird. Damit durch Zink in der Lösung des Kaliumeisencyanids die beschriebenen Veränderungen bewerkstelligt werden, scheint ebenfalls die Anwesenheit freien Sauerstoffes nothwendig zu sein.

Wird Kaliumeisencyanidlösung mit Arsen, Antimon, Wismuth, Blei und Zinn zusammengebracht, so verändert sich dieselbe schnell und zwar in der Weise, dass sie mit Eisenoxydsalzen sich bläut. Hat

Digitized by Google

selbst bei gewöhnlicher Temperatur die Berührung zwischen Metall und Cyanidlösung auch nur eine halbe Minute lang gedauert, so tritt in letzterer bei Zusatz von salpetersaurem Eisenoxyd schon eine merkliche Bläuung ein, und lässt man die erwähnten Metalle mehrere Tage hindurch mit dem gelösten Cyanid zusammen stehen, so liefert dieses mit Eisenoxydsalzen merklich starke Niederschläge von Berlinerblau.

Merkwürdiger Weise wirkt Cadmium äusserst langsam auf das Cyanid ein und dieses Metall muss Tage lang mit der fraglichen Lösung in Berührung gestanden haben, damit sich die letztere mit salpetersaurem Eisenoxyd etwas merklich bläue.

Selbst Kupfer, Quecksilber und Silber vermögen die Cyanidlösung zu verändern, und einen Theil derselben in Cyanür umzuwandeln. Es geht aber diese Reaction sehr langsam von Statten und ist tagelanges Zusammenstehen der letztgenannten Metalle mit der Cyanidlösung erforderlich, damit letztere bei Zusatz von salpetersaurem Eisenoxyd auch nur schwach sich bläue.

Eine Anzahl der erwähnten Metalle verlieren in der Cyanidlösung ihren Glanz (z. B. das Blei) und überziehen sich mit einer Hülle, deren chemische Natur S. noch nicht näher untersucht hat. Es ist nicht unwahrscheinlich, dass dieselben, wie beim Zink und Eisen, Cyanverbindungen sind.

Eine eben so leichte als einfache Art, die chemische Veränderung nachzuweisen, welche die Cyanidlösung während ihrer Berührung mit den vorhin erwähnten Metallen erleidet, besteht darin, dass man einen Tropfen besagter Flüssigkeit auf die blanke Oberfläche eines der Metalle fallen lässt und denselben hierauf mit einem Tropfen aufgelösten salpetersauren Eisenoxyds versetzt. Unmittelbar nach stattgefundener Vermischung beider Lösungen wird die von ihnen benetzte Metallfläche mit einer Schicht Berlinerblaus sich überziehen, und es tritt die oben beschriebene Reaction beinahe augenblicklich selbst dann ein, wenn die angewandten Metalle Kupfer, Quecksilber oder Silber sind.

Wie aus späteren Angaben erhellen wird, veranlassen die letzteren Metalle die Bildung von Berlinerblau vorzugsweise dadurch, dass sie das gelöste Eisenoxydsalz theilweise in das Oxydulsalz umwandeln.

Die mehr oxydirbaren Metalle, wie z. B. Zink, Eisen, Zinn u. s. w., verursachen die unter den erwähnten Umständen erfolgende Bildung von Berlinerblau auf eine doppelte Weise. Diese Metalle ändern ziemlich rasch einen Theil des Cyanids in Cyanür und einen Theil des Eisenoxydsalzes in das Oxydulsalz um.

Höchst auffallend ist die Thatsache, dass selbst auf sorgfältig gereinigten Blechen von Palladium, Platin und Gold sich Berlinerblau erzeugt, wenn man auf dieselben ein Gemisch der wässerigen Lösungen von Kaliumeisencyanid und salpetersaurem Eisenoxyd bringt. Freilich geschieht die Veränderung hier sehr langsam.

Es erscheint also der Schluss gerechtfertigt, dass alle metalli-

Digitized by Google

schen Körper ohne irgend eine Ausnahme die gleiche Wirkung auf das Haloïdsalz hervorzubringen vermögen.

Giesst man Cyanidlösung auf feinzertheiltes Kupferoxydul oder Zinnoxydul, und lässt man beide Materien auch nur kurze Zeit zusammen stehen, so wird die abfiltrirte Flüssigkeit bei Zusatz von salpetersaurem Eisenoxyd schon merklich stark sich bläuen. Wahrscheinlich verhalten sich andere Oxyde, die begierig sind, noch mehr Sauerstoff aufzunehmen, auf eine ähnliche Weise.

Aber nicht nur die metallischen Körper oder gewisse metallische Verbindungen sind es, welche auf das Cyanid einen chemischen Einfluss der erwähnten Art auszuüben vermögen, auch eine Reihe nichtmetallischer Materien zeigen ein ähnliches Verhalten.

Hält man Phosphor längere Zeit in Berührung mit der Cyanidlösung, so erhält diese die Eigenschaft, bei Zusatz von gelöstem Eisenoxyd (freilich nur in einem sehr schwachen Grade) sich zu bläuen. Taucht man aber ein Stückchen Phosphor in ein Gemisch von Cyanid- und Eisenoxydsalzlösung, und lässt dasselbe einige Zeit in der Luft oder Flüssigkeit liegen, so umgiebt es sich mit einer Hülle von Berlinerblau. Diese Erscheinung scheint indessen ihren Grund hauptsächlich darin zu haben, dass durch den Phosphor das Eisenoxydsalz theilweise in ein Oxydulsalz umgewandelt wird.

Schoenbein liess längere Zeit reines Wasserstoffgas in die besagte Lösung strömen, es schien aber dieselbe unter diesen Umständen durchaus keine Veränderung in ihrer chemischen Constitution zu erleiden. Anders wirkt indessen der Wasserstoff, wenn derselbe entweder im nascirenden Zustande oder in gewissen chemischen Verbindungen mit dem gelösten Cyanid in Berührung kommt.

Füllt man mit dem gelösten Cyanid zwei Gefässe, welche vermittelst einer porösen Wandung, z. B. einer thierischen Membran, unter einander communiciren, und führt man in die Flüssigkeit dieser Gefässe die Zuleitungsdrähte einer mässig kräftigen Säule ein, so wird der Theil der Cyanidlösung, in welchen die negative Elektrode taucht, d. h. in welchem sich Wasserstoff ausscheidet, schnell so verändert, dass er mit salpetersaurem Eisenoxyd einen blauen Niederschlag liefert.

Der mit Schwefel, Selen, Phosphor, Arsen, Antimon und Tellur vereinigte Wasserstoff, obgleich in dieser Verbindung noch gasförmig, wirkt dennoch sehr rasch auf die in Rede stehende Cyanidlösung ein, und zwar in ähnlicher Weise, wie diess der nascirende Wasserstoff thut. Lässt man das eine oder das andere der letztgenannten Gase nur kurze Zeit in die Cyanidlösung treten, so wird hierdurch diese so verändert, dass sie mit Eisenoxydsalzen (auch noch nach Vertreibung der etwa in der Flüssigkeit aufgelösten Gase) blaue Niederschläge liefert. Vermischt man die Cyanidlösung, ehe sie der Einwirkung der genannten Wasserstoffverbindungen unterworfen wird, mit salpetersaurer Eisenoxydlösung, so findet beim Eintritte der Gase in das fragliche Gemisch eine merklich starke Fällung von Berlinerblau Statt. Es muss jedoch bemerkt werden, dass die drei erstgenannten

Digitized by Google

Gasarten viel rascher wirken, als diess die drei metallischen Wasserstoffverbindungen zu thun vermögen.

Lässt man die Cyanidlösung mit Aether oder Weingeist auch noch so lange zusammen stehen, so scheint es nicht, als ob unter diesen Umständen die vermischten Materien auf einander einwirkten, da eine so behandelte Lösung bei Zusatz eines Eisenoxydsalzes nicht merklicher Weise gebläut wird. Setzt man aber dem gelösten Cyanid, ausser Aether oder Weingeist, auch noch etwas salpetersaures Eisenoxyd zu, so fängt das Gemenge bald an, sich blau zu färben, und nach einigen Tagen hat sich ein merklich starker Niederschlag von dem schönsten Berlinerblau gebildet. Hieraus erhellt, dass der Aether oder Weingeist entweder das Cyanid in Cyanür, oder das Eisenoxydsalz in Oxydulsalz umändern.

Versetzt man die Cyanidlösung mit gewöhnlichem Zucker und lässt diese Flüssigkeit nur wenige Minuten lang sieden, so bläut sich dieselbe schon merklich bei ihrer Vermischung mit salpetersaurem Eisenoxyd. Vermischt man die zuckerhaltige Cyanidlösung mit letztgenanntem Eisensalze, so wird ein solches Gemenge schon ohne Statt findende Erwärmung nach einigen Stunden blau erscheinen, und nach einigen Tagen einen merklich starken Absatz von Berlinerblau zeigen.

Wird die Cyanidlösung mit Ameisensäure vermischt und erwärmt, so färbt sie sich blau, ohne hierzu eines Eisenoxydsalzes zu bedürfen; dampft man das Gemisch ab, bis alle Säure verjagt ist, und zieht man den Rückstand mit Wasser aus, so liefert dieser Auszug mit salpetersaurer Eisenoxydlösung einen Niederschlag von Berlinerblau. Eine gleiche Veränderung veranlasst die Ameisensäure in der Cyanidlösung auch schon bei gewöhnlicher Temperatur; nur findet in diesem Falle die Reaction langsamer Statt, als bei der Erwärmung geschieht.

In ähnlicher Weise wirken Essigsäure, Weinsäure und Citronensäure auf die Cyanidlösung ein, und ohne Zweifel giebt es noch manche andere organische Säure, die ein gleiches Verhalten zeigt.

Oxalsäure scheint weder bei gewöhnlicher, noch bei erhöhter Temperatur auf die Cyanidlösung zu wirken.

Unter allen organischen Verbindungen zeichnet sich die Harnsäure durch ihre rasche Einwirkung auf besagtes Haloïdsalz am meisten aus. Hat sie auch nur eine Minute lang mit der Cyanidlösung zusammengestanden, so wird diese bei Zusatz von salpetersaurem Eisenoxyd schon merklich stark blau gefärbt.

Kaum schwächer, ja vielleicht stärker noch als die Harnsäure, wirkt in Wasser gelöstes Kreosot auf die Cyanidlösung ein. Schüttelt man letztere mit wässriger Kreosotlösung nur wenige Augenblicke zusammen und fügt man dann ein Eisenoxydsalz hinzu, so findet schon eine starke Bläuung Statt. Hat man durch Erhitzung das überschüssige Kreosot aus der Lösung verjagt, so liefert ein Zusatz von salpetersaurem Eisenoxyd einen beträchtlich starken Niederschlag von Berlinerblau.

Digitized by Google

Cinchonin und Morphium verhalten sich ähnlich der Harnsäure und dem Kreosot, dagegen scheinen Strychnin und Chinin keine Wirkung auf das Cyanid hervorzubringen.

Wird Harnstoff in die Cyanidlösung gebracht, so scheint jener auf diese nicht einzuwirken; dampft man aber das Gemisch bis zur Trockne ab und erwärmt man dann den Rückstand so stark, als eben nöthig ist, damit aus demselben Ammoniak sich entwickele, so bläut sich die Masse ziemlich stark. Vor der Entbindung des Ammoniaks findet keine Farbenveränderung Statt.

Bemerkenswerth ist auch das Verhalten, welches das Cyanid gegen salpetersaures Ammoniak zeigt. Erhitzt man letzteres Salz bis zur Schmelzung und trägt man nun einige Krystalle des Kaliumeisencyanids in die flüssige Masse ein, so färbt sich diese sofort tief blau und es entwickelt sich ein starker Geruch nach Blausäure. Wird das Gemenge noch weiter erhitzt, so nimmt dasselbe eine rothgelbe Färbung an und giebt nun weder mit einem Eisenoxyd- noch Eisenoxydulsalz einen blauen Niederschlag. Wird aber die Masse, so lange sie noch blau erscheint, mit Wasser behandelt, so giebt das Filtrat mit salpetersaurem Eisenoxyd Berlinerblau.

Wird eine Lösung von neutralem schwefelsaurem Ammoniak mit Cyanid versetzt und das Ganze zu einer breiartigen Masse eingedampft, so erscheint diese grün. Erhitzt man sie nun nicht völlig bis zum Schmelzen, so nimmt dieselbe eine hellblaue Farbe an, und giesst man auf die so behandelte Masse einiges Wasser, so färbt sie sich tief blau und es findet eine Ausscheidung von Berlinerblau Statt. Die abfiltrirte Flüssigkeit wird durch salpetersaures Eisenoxyd nicht merklich gebläut.

Vermischt man Kaliumeisencyanid- mit salpetersaurer Eisenoxydlösung, und fügt diesem Gemische einige Tropfen salpetrige Salpetersäure zu, so findet ein Niederschlag von Berlinerblau Statt. Da die reine Salpetersäure in dem erwähnten Salzgemische eine derartige Veränderung nicht veranlasst, so kann das angeführte Verhalten dazu dienen, selbst kleine Mengen von salpetriger Säure in der Salpetersäure zu entdecken.

Sehr energisch wirkt das Stickoxyd auf ein in Wasser gelöstes Gemisch von unserem Cyanid und salpetersaurem Eisenoxyd ein. Jede Blase dieses Gases, welche in diese Lösung tritt, umgiebt sich sofort mit einer blauen Hülle, und sehr rasch wird aus der Flüssigkeit Berlinerblau gefällt.

Das Stickoxydulgas verhält sich nach Schoenbein's Versuchen gegen die erwähnte gemischte Salzlösung vollkommen indifferent.

Die schweflige Säure besitzt ebenfalls in einem ausgezeichneten Grade das Vermögen, das gelöste Cyanid so zu verändern, dass es mit einem Eisenoxydsalze blaue Niederschläge liefert.

Da die Fällung von Berlinerblau, welche die salpetrige Säure, das Stickoxydgas und die schweflige Säure in der Lösung des erwähnten Salzgemisches veranlassten, möglicherweise einzig und allein davon herrühren könnte, dass jene drei Verbindungen das Eisenoxyd-

Digitized by Google

salz in Oxydulsalz umwandelten, während sie das Cyanid völlig unverändert liessen, so hat sich S. durch geeignete Versuche überzeugt, dass die drei genannten Körper auch auf die Cyanidlösung zersetzend einwirken.

Es liess sich leicht vermuthen, dass die das Kaliumeisencyanid zu Cyanür reducirenden Körper auch auf Eisenoxydsalze reducirend wirken würden. Folgende Versuche bestätigten diese Vermuthung vollkommen:

Lässt man eine Lösung, z. B. von salpetersaurem Eisenoxyd, auch nur einige Minuten lang oder selbst eine noch kürzere Zeit mit Arsen, Antimon, Wismuth, Cadmium, Blei, Eisen, Zink und Zinn zusammen stehen, so wird dieselbe unsere Cyanidlösung schon merklich bläuen. Selbst Kupfer, Quecksilber und Silber bewirken, nur etwas langsamer als die vorhin erwähnten Metalle, eine solche Veränderung in der besagten Eisenoxydsalzlösung. Ob mit der Zeit diess auch Palladium, Platin und Gold zu thun vermögen, wurde bis jetzt noch nicht ausgemittelt.

Einige Oxydule, wie z. B. dasjenige des Kupfers, mit der Lösung des salpetersauren Eisenoxyds bei gewöhnlicher Temperatur nur kurze Zeit in Berührung gesetzt, verändern das Eisensalz so, dass es die Cyanidlösung bläut.

So weit die Versuche gehen, wirkt Phosphor auf die Lösung des salpetersauren Eisenoxyds rascher als auf diejenige des Cyanids ein.

Zucker, nur kurze Zeit mit der Eisenoxydsalzlösung erhitzt, verändert die letztere ebenfalls so, dass sie eine merkliche Fällung von Berlinerblau in der Cyanidlösung verursacht.

Ameisensäure, nur wenige Augenblicke mit dem gelösten Eisenoxydsalze erwärmt, veranlasst schon die Bildung von so viel Oxydulsalz, dass beim Vermischen dieser Flüssigkeit mit der Cyanidlösung Berlinerblau gefällt wird.

Citronensäure, Essigsäure und Weinsäure wirken in ähnlicher Weise. Ausgezeichnet durch ihre desoxydirende Wirkung auf die Lösung des salpetersauren Eisenoxyds ist die Harnsäure. Lässt man besagte Lösung auch nur eine Minute lang mit letztgenannter Säure in Berührung stehen, ohne dass man das Ganze erwärmt, so hat die abfiltrirte Flüssigkeit schon das Vermögen erlangt, aus der Cyanidlösung Berlinerblau zu fällen. Wie sich diess von selbst versteht, beschleunigt die Erwärmung der Salzlösung die Reaction der Harnsäure.

Kreosot übertrifft noch die Harnsäure durch seine desoxydirende Wirkung auf die Lösungen der Eisenoxydsalze.

Nur nicht so rasch, aber in ähnlicher Weise wie Kreosot und Harnsäure verändern das Cinchonin und Morphium die Lösungen der Eisenoxydsalze.

Nascirender Wasserstoff, mit einem gelösten Eisenoxdsalze in Berührung gesetzt, ertheilt letzterem ebenfalls die Eigenschaft, aus der Cyanidlösung Berlinerblau zu fällen.

Digitized by Google

Eben so verhalten sich die salpetrige Säure, das Stickoxydgas, die schweflige Säure und die Verbindungen des Wasserstoffes mit Selen, Phosphor, Arsen, Antimon und Tellur.

Sie alle ändern, wenn z. B. in salpetersaure Eisenoxydlösung eingeführt, diese so um, dass sie mit Kaliumeisencyanid Berlinerblau bildet.

Man vermischte verdünnte Lösungen von Kleesäure, salpetersaurem Eisenoxyd und Kaliumeisencyanid, füllte mit diesem Gemische Flaschen und liess in dieselben Stickoxydgas, Schwefel- und Phosphorwasserstoffgas treten. Während nun obigen Angaben zufolge die erwähnten Gasarten aus einer Flüssigkeit, die blos salpetersaures Eisenoxyd und Cyanid gelöst enthält, Berlinerblau niederschlagen, bewirken dieselben in dem kleesäurehaltigen Gemische keine solche Fällung und lassen es so gut als ungefärbt. Damit aber dieses negative Resultat erhalten werde, ist erforderlich, dass die Kleesäure nicht in allzu geringer Menge in der besagten Lösung vorhanden sei.

Was das Selenwasserstoffgas betrifft, so vermag die Kleesäure dessen Einwirkung auf das fragliche Gemisch nicht gänzlich zu verhindern; denn beim Eintritte des genannten Gases in die Flüssigkeit färbt sich diese sofort blau.

Wird Cyanidlösung mit Harnsäure und Kleesäure zusammengestellt, so vermag ein Eisenoxydsalz kleine blaue Färbung zu verursachen, wie lange auch die erwähnten Substanzen mit einander in Berührung gestanden haben mögen. Auch durch Erwärmung kann eine solche Reaction nicht bewerkstelligt werden.

In gleicher Weise verhindert die Kleesäure auch den Zucker und andere organische Materien, das Cyanid und die Eisenoxydsalze in der weiter oben angegebenen Art zu verändern.

Es wird auch kein Berlinerblau gefällt, wenn man einem kleesäurehaltigen Gemische von gelöstem Cyanid und salpetersaurem Eisenoxyd salpetrige Säure beifügt.

Abgesehen von dem Interesse, welches diese Versuche an sich bieten, führen dieselbe auch auf leicht ausführbare Entdeckungsmethoden für Stickoxyd, salpetrige Säure und schweflige Säure. — Da übrigens bei der beobachteten Reaction die angewendeten organischen Körper jedenfalls selbst auch Zersetzungen erleiden, so wird ein näheres Studium dieser Verhältnisse wahrscheinlich zur Kenntniss mancher neuen Verbindung führen. (*J. für pr. Chem. XXX. p.* 129—145.)

Ueber die Oxydation des Kaliumeisencyanürs, der Eisenoxydulsalze und des weissen Cyaneisens, von Schoenbein.

Da nach den in der vorhergehenden Abhandlung vom Verf. mitgetheilten Versuchen das Kaliumeisencyanid und die Eisenoxydsalze durch viele Körper, vermöge ihrer Verwandtschaft zum Sauerstoffe, reducirt werden, so liess sich eine entgegengesetzte Einwirkung des

Digitized by Google

Sauerstoffs und oxydirender Mittel auf Kaliumeisencyanür und Oxydulsalze erwarten.

Was den freien gasförmigen Sauerstoff betrifft, so ist wohl bekannt, dass derselbe, in eine Lösung des gelben Blutlaugensalzes eingeführt, auf dieses keinerlei Art von chemischer Wirkung ausübt. Ganz anders aber verhält sich der nascirende Sauerstoff gegen die gleiche Lösung.

Füllt man eine oben offene und unten mit Blase zugebundene Glasröhre mit der wässerigen Lösung des Cyanürs, stellt man diese Röhre in ein Gefäss, das die gleiche Lösung enthält, und führt man nun die Leitungsdrähte einer Säule in die Gefässe ein, so wird die Lösung desjenigen Gefässes, in welches die positive Elektrode taucht, rasch gelb gefärbt, d. h. das dort befindliche Cyanür in Cyanid umgewandelt.

Wird eine wässerige Lösung des gewöhnlichen Blutlaugensalzes mit geschlemmtem Bleihyperoxyd angerührt, so zeigt schon nach sehr kurzer Zeit die geklärte oder filtrirte Flüssigkeit eine Färbung, die tiefer gelb ist als diejenige, welche die Lösung des Cyanürs besitzt. Giesst man zu der in erwähnter Weise mit Hyperoxyd behandelten Cyanürlösung gelöstes und oxydfreies Eisenoxydul, so ist der hierbei entstehende Niederschlag nicht mehr weiss, sondern schon merklich blau gefärbt. Bei längerem Zusammenstehen des Hyperoxyds mit der Cyanürlösung wird diese immer gelber, so dass dieselbe, wenn nach einigen Tagen mit reinem Eisenvitriol vermischt, einen tief blauen Niederschlag liefert.

Durch Erwärmung wird die Reaction beschleunigt und zwar in dem Grade, dass die Cyanürlösung, wenn einige Stunden mit einer hinreichenden Menge des Hyperoxyds gekocht, tief blaues Cyaneisen mit einer Lösung reinen schwefelsauren Eisenoxyduls giebt, während sie bei Zusatz eines oxydulfreien Eisenoxydsalzes nicht mehr gebläut wird.

Bei gewöhnlicher Temperatur, wie bei der Siedehitze der Lösung, entfärbt sich nach und nach das braune Oxyd, und zwar geschieht diess in eben demselben Verhältnisse rasch, in welchem die Flüssigkeit eine tiefer gelbe Färbung annimmt. Befreit man das entfärbte Oxyd von der anhängenden Cyanidlösung durch Auswaschen mit Wasser, so erscheint es ganz weiss und verhält sich nach vorläufigen Versuchen als ein Gemenge von Bleioxydhydrat und kohlensaurem Bleioxyd.

Hat man die Cyanürlösung so lange mit Bleihyperoxyd digerirt, bis dieselbe mit salpetersaurem Eisenoxyd keinen Niederschlag von Berlinerblau mehr liefert, und dampft man die so veränderte und filtrirte Flüssigkeit hinreichend stark ab, so krystallisirt aus derselben das rothe Cyanid heraus. Die dabei erhaltene Mutterlauge schmeckt stark alkalisch, bläut geröthetes Lakmuspapier, grünt den Veilchensyrup, braust mit Säuren auf und verhält sich also wie kohlensaures Kali. Die Kohlensäure, die in beiden Salzbasen sich vorfindet, wird ohne Zweifel während des Zersetzungsaktes aus der Luft eingesogen.

Digitized by Google

Mennige, in Berührung mit der Cyanürlösung gesetzt, scheint auf letztere weder bei gewöhnlicher noch erhöhter Temperatur irgendwie chemisch einzuwirken. Ein gleiches negatives Resultat erhält man selbst dann, wenn die Cyanürlösung mit Mennige gekocht wird. Wird fein gepulverter Braunstein zusammengerührt mit einer Lösung unseres Cyanürs, so färbt sich dieselbe schon bei gewöhnlicher Temperatur nach und nach tiefer gelb, und filtrirt man von der Flüssigkeit, nachdem auf dieselbe das Manganhyperoxyd einige Zeit eingewirkt hat, eine Portion ab, so wird diese mit der Lösung eines Eisenoxydulsalzes einen hellblauen Niederschlag liefern. Es versteht sich von selbst, dass letzterer um so dunkler ausfällt, je länger die Berührung zwischen der Cyanürlösung und dem Braunstein gedauert hat.

Setzt man Chromsäure in hinreichender Menge einer Lösung des Cyanürs zu, so fällt aus dieser das salpetersaure Eisenoxyd kein Berlinerblau mehr, wohl aber liefert dieselbe einen tief blauen Niederschlag mit einem Eisenoxydulsalz. Bei Erwärmung scheidet sich eine grünliche Materie aus, welche Chromoxyd sein dürfte. Erwärmt man doppelt-chromsaures Kali mit der Cyanürlösung, so scheidet sich ebenfalls ein grüner Körper aus und es erzeugt die rückständige Flüssigkeit kein Berlinerblau mit einem oxydulfreien Eisenoxydsalz, wohl aber mit Eisenvitriol. Werden Lösungen von Cyanür und doppelt- oder einfach-chromsaurem Kali auch nur kalt zusammengebracht, so fällen aus solchen Gemischen die Eisenoxydulsalze Berlinerblau. Selbst das chlorsaure Kali, wenn mit der Cyanürlösung längere Zeit zusammengebracht, erzeugt mit dieser etwas Cyanid, was daraus abgenommen werden kann, dass das gelöste Salzgemisch immer gelber wird und mit einem reinen Eisenoxydulsalze einen hellblauen Niederschlag giebt. Die Umwandlung des Cyanürs in Cyanid geht jedoch unter den erwähnten Umständen äusserst langsam von Statten.

Aus diesen Versuchen würde sich vielleicht eine Methode zu leichter Darstellung des Kaliumeisencyanids ableiten lassen. Eisenoxydulsalze werden unter ähnlichen Umständen auch oxydirt. Führt man die Zuleitungsdrähte einer Volta'schen Säule in eine Lösung vollkommen oxydfreien schwefelsauren Eisenoxyduls ein, welche Lösung durch eine poröse Scheidewand in zwei Portionen getheilt ist, so wird derjenige Theil dieser Flüssigkeit, welcher mit der positiven Elektrode in Berührung steht, schnell so verändert, dass er Blutlaugensalzlösung blau fällt.

Wird Bleihyperoxyd mit der Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul zusammengebracht, so verwandelt sich letzteres beinahe augenblicklich und ohne Mithülfe der Wärme in ein basisches und in ein saures Eisenoxydsalz. Es findet jedoch diese Reaction nur dann Statt, wenn die Eisenvitriollösung nicht vollkommen neutral ist, d. h. wenn sie einen Ueberschuss von Schwefelsäure hat. Die Lösung des vollkommen einfach-schwefelsauren Eisenoxyduls scheint, wenigstens bei gewöhnlicher Temperatur, ganz indifferent gegen das braune Bleioxyd sich zu verhalten.

Der Braunstein wirkt unter den so eben erwähnten Umständen

Digitized by Google

gerade so auf die Lösungen der Eisenoxydulsalze ein, wie diess das Bleihyperoxyd thut.

Chlorsaures Kali, mit der Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul erwärmt, verwandelt letzteres schnell in ein Oxydsalz.

Ganz analoge Veränderungen erleidet unter ähnlichen Umständen das weisse Cyaneisen.

Wenn der weisse mit Wasser versetzte Niederschlag, den man mit einer Kaliumeisencyanür- und einer Eisenoxydulsalzlösung erhält, an der positiven Elektrode sich blau färbt, so begreift sich eine solche Thatsache sehr leicht, da schon gasförmiger Sauerstoff eine gleiche Wirkung auf das weisse Cyaneisen ausübt.

Wird geschlemmtes Bleihyperoxyd mit weissem Cyaneisen, das in luftfreiem Wasser zertheilt ist, gemengt, so scheinen beide Körper, weder bei gewöhnlicher noch bei erhöhter Temperatur, irgendwie auf einander zu wirken. Säuert man aber das besagte Gemenge durch einige Tropfen Schwefelsäure an, so wird dasselbe beinahe augenblicklich in das tiefste Blau umgewandelt.

Wendet man zur Erzeugung des weissen Cyaneisens eine Eisenoxydulsalzlösung an, die nicht möglichst neutral ist, und fügt man dem so erhaltenen Niederschlage Bleihyperoxyd zu, so wird jener plötzlich blau gefärbt.

Manganhyperoxyd wirkt unter den gleichen Umständen gerade so auf das weisse Cyaneisen ein, wie das braune Bleihyperoxyd.

Fügt man dem in Wasser zertheilten weissen Cyaneisen eine Lösung von Chromsäure zu, so wird es augenblicklich blau. Das gelöste doppelt-chromsaure Kali bringt dieselbe Wirkung auf das fragliche Cyaneisen hervor, nicht aber das einfach-saure Salz.

Giesst man die Lösung eines Eisenoxydsalzes über weisses Cyaneisen, so wird dieses letztere plötzlich tief blau gefärbt, und filtrirt man nun die Flüssigkeit vom Berlinerblau ab, so fällt aus ihr die Kaliumeisencyanidlösung Berlinerblau. Vermischt man mit einem gegebenen Quantum von salpetersaurer Eisenoxydlösung das weisse Cyaneisen in hinreichender Menge, so wird das Eisenoxydsalz gänzlich und beinahe augenblicklich zu Oxydulsalz. Auf eine ganz ähnliche Weise verhält sich auch die Lösung des Kaliumeisencyanids gegen das weisse Cyaneisen, denn mengt man die beiden genannten Materien im gehörigen Verhältnisse zusammen, so wird das weisse Cyaneisen in das schönste Berlinerblau verwandelt. Filtrirt man von diesem nach stattgefundener Reaction die Flüssigkeit ab, so erscheint diese, anstatt tief gelb, beinahe farblos, und versetzt man sie nun mit der Lösung eines Eisenoxydsalzes, so erzeugt sich ein tief blauer Niederschlag, während die Lösung eines Eisenoxydulsalzes die Fällung des weissen Cyaneisens veranlasst. (*J. für pr. Chem. XXX. pag.* 145—151.)

Digitized by Google

Zu dem Streite über Fettbildung im thierischen Organismus.

Seit der in den *Ann. de Chem. et de Phys. Mai* 1843 und in den *Comptes rendus XVI. p.* 345. *ff.* geschehenen Publication der von uns S. 625 ff. dieses Jahrgangs mitgetheilten Abhandlung von Dumas, Boussingault und Payen, hat sich die dadurch angeregte Streitfrage durch eine Reihe von Aufsätzen der *Comptes rendus* fortgesponnen, von denen wir theils darum Notiz nehmen müssen, weil sie hier und da einzelne Thatsachen vorbringen, theils aber auch darum, weil sie in ihrem Zusammenhange ein gutes Bild der Art und Weise geben, wie man dergleichen Dinge jetzt in Frankreich zu behandeln pflegt.

1) *C. R. T. XVI. S.* 552 findet sich ein Brief von Liebig in Bezug auf die oben erwähnte Abhandlung, worin derselbe nachweist, dass eine Aenderung in den Ansichten der französischen Chemiker gegen ihre früheren Aussprüche schon in sofern eingetreten sei, als sie nicht mehr die Präexistenz der thierischen Fette als solcher in den Pflanzen behaupten, sondern die Concurrenz der wachsartigen Pflanzenstoffe bei der Fettbildung zugeben. Er findet es schwer begreiflich, wie eine nicht verseifbare Substanz, wie jenes Pflanzenwachs, die einen ziemlich hohen Schmelzpunkt hat, in das Blut übergehen könne, und theilt einen Versuch mit, in welchem die täglichen Excremente einer Kuh, die mit 15 Kil. Kartoffeln und 7½ Kil. Heu (worin 126 Gr. durch Aether ausziehbare Stoffe) gefüttert wurde (also nach Boussingault's eigenen Versuchen täglich circa 520 Gr. Butter in der Milch absonderte), 125 Gr. durch Aether ausziehbare Substanzen enthielten.

Magendie bemerkte auf Vorlesung dieses Briefes, dass er mit Boussingault und Payen eine vom Kriegsminister niedergesetzte Commission für Versuche über Ernährung der Pferde bilde, welche namentlich auch auf den Fettgehalt der Nahrung und der Excremente Rücksicht genommen habe. Es habe sich ergeben, dass die trocknen Excremente von Pferden, welche ausschliesslich mit Heu (das 2 p. c. durch Aether Ausziehbares enthielt) gefüttert wurden, 6½ p. c. Fett enthielten, ein Resultat, welches sich dem Liebig'schen Versuche anschliesse.

Payen meint aber, er habe bis jetzt keinen Widerspruch zwischen den durch die Commission erhaltenen Resultaten und den früheren Versuchen finden können. Zieht man die Quantitätsverhältnisse der Nahrung und der Excremente, den Wassergehalt u. s. w. in Betracht, so ergebe sich, dass keineswegs alles Fett aus dem Heu in die Excremente übergegangen sei; übrigens seien die Pferde bei dieser ausschliesslichen Heufütterung *magerer* geworden. Er macht darauf noch einige Bemerkungen über den Fettgehalt des Mais, worin er die letzten Worte Liebig's über diesen Punkt so interpertirt, als sei L's Meinung: da Lespes gar kein, Bizio 1,5, er selbst 4,25, die franz. Chem. 9 p. c. Fett im Mais gefunden hätten, so könne aus diesen widersprechenden Resultaten jeder den Schluss ziehen, der ihm am

Digitized by Google

besten convenire. Er könne aber versichern, dass es fettfreien Mais gar nicht gebe.

Boussingault kündigt an, dass er für sich mit 30 Pferden Versuche angestellt habe, deren Resultate er bald mittheilen werde.

Magendie entgegnet, dass in den Versuchen das in 14 Tagen genossene Heu, trocken berechnet, 14 Kil. Fett enthalten habe, die in gleicher Zeit entleerten Excremente aber, eben so trocken, 19½ Kil. Der Versuch sei von Poinsot geleitet worden. Neuerdings habe man freilich im Heu 3—4 p. c. Fett (und Wachs) finden wollen und die Versuche mussten daher wiederholt werden. Es sei ein sehr glücklicher Umstand, dass sich die bedeutendsten Chemiker der Gegenwart dieser Frage annähmen; man müsse aber nichts übereilen wollen und in allgemeinen Schlüssen nicht zu geschwind sein.

Dumas bemerkte hierauf, ein Grund der Differenzen liege darin, dass Liebig früher die Gegenwart der Fette in den Pflanzen geläugnet habe; man sehe aber, dass ihm durch die Wiederholung der Versuche der französischen Chemiker in dieser Beziehung sein Irrthum klar geworden sei. Liebig könne nun aber nicht einsehen, wie das wachsartige Fett der Pflanzen zu thierischen Fetten werden könne; und doch sei darin keine grössere Schwierigkeit als in der Verwandlung des Zuckers in Wachs oder des Fibrins und Albumins in Fett, wie Liebig selbst annehme. Der Vorwurf Liebig's, dass man keine Rücksicht auf den Fettgehalt der Excremente genommen habe, sei ungegründet, man habe die Versuche nur anders angestellt. Der obige Versuch Liebig's mit der Kuh habe keinen Werth, da er ein fingirter, aus einem Versuche Liebig's und einem andern Boussingault's zusammengesetzter sei. Beide Versuche sind aber unter ganz anderen Umständen angestellt und ohne gegenseitige Beziehung und erlauben daher keinen gegründeten Schluss. Bis jetzt stehe also die französische Ansicht unerschüttert und Liebig habe noch zu beweisen, dass eine Verwandlung von Fibrin, Albumin, Zucker und Gummi in Fett im Blute vor sich gehen könne.

2) *C. R. T. XVI. p.* 567 *ff.* Payen beeilt sich, seine Behauptungen von vorhin durch Mittheilung der Resultate zu belegen*, zu denen die erwähnte Commission und Boussingault, unabhängig von einander, in Bezug auf die Ernährung der Pferde gekommen sind. 2 Pferde von 940 Kil. Gewicht wurden 14 Tage blos mit Heu gefüttert; sie consumirten in dieser Zeit 332 Kil. Heu mit 6,64 Kil. Fett, entleerten aber 226 Kil. Excremente mit 3,67 Kil. Fett; das eine der beiden Pferde hatte um 13, das andere um 25 Kil. an Gewicht abgenommen. Hiernach ist das zu berichtigen, was Magendie oben über diesen Versuch mitgetheilt hat. — Seit dieser Zeit haben Payen, Poinsot, Schmersahl und Berlioz weitere Untersuchungen

* Diese Mittheilung geschieht der Hauptsache nach durch Deposition der Protokollauszüge und Tabellen bei der Academie. Im Folgenden sind nur einzelne Data daraus enthalten.

Digitized by Google

über den Fettgehalt der Futterarten angestellt, wobei sie die Substanzen vor der Behandlung mit Aether möglichst fein zertheilten. Man fand jetzt bis 4,2 p. c. Fett im Heu. Wenn man nun auch seit der Zeit Spuren einer krystallisirbaren fetten Säure und eines Oels im Urin der Pferde aufgefunden hat, so wird dadurch doch noch keine Ausgleichung herbeigeführt.

Magendie erklärt sich darauf mit einigen Worten über seine Angabe in Betreff der Versuche und meint schliesslich, diese ganze Discussion hätte vermieden werden können, wenn D., B. und P. für gut gefunden hätten, ihre angeblichen Versuche über den Fettgehalt der Excremente mit in ihre Abhandlungen aufzunehmen*.

3) *C. R. T. XVI. p.* 663. *ff.* Liebig erklärt in einem Briefe, dass man unmöglich mit Dumas annehmen könne, er habe sich erst in Folge der französischen Untersuchungen vom Fettgehalte der Pflanzen überzeugt; denn jene Untersuchungen enthalten nur über Heu und Mais neue Resultate. Er leugne nicht und habe diess nie gethan, dass die Blätter und Stengel eine wachsartige, der *Cerosie* ähnliche Substanz enthalten (obgleich D., B. und P. auf das Chlorophyll keine Rücksicht nehmen), aber er leugne bestimmt, dass das Gras Butter oder Rindstalg, die Seepflanze Thran oder Wallrath enthalte. In seinem angegriffenen Versuche mit der Kuh habe Koch in Giessen gefunden, dass die fragliche Kuh eben so viel Milch gebe, als Boussingault's Kuh unter gleichen Umständen. — Aus seinen Versuchen soll nichts weiter erhellen, als dass die wachsartige Substanz der Nahrung sich in den Faeces wiederfinde und daher zur Milchbildung nichts beigetragen haben könne. — Es sei jedenfalls sehr merkwürdig, dass der Fettgehalt der Futterpflanzen, die Ernährungsart der Thiere, die Zusammensetzung des Fibrins, die Natur des Legumins in Paris ganz anders seien, als in Giessen. — Dumas bewege sich im Zirkel, wenn er behaupte, bei den durch reinen Honig genährten Bienen producire sich das Wachs auf Kosten ihres eignen Fettes, wie bei einer Amme, welche schlecht genährt werde, die Milchabsonderung auf Kosten des eignen Körpers fortgehe. Also werde einerseits aus dem Chlorophyll der Gräser Fett, andererseits aus dem Fette der Bienen Wachs. Es sei interessant zu untersuchen, ob in der Milch einer Amme, der man fette und eiweisshaltige Nahrungsmittel entzieht, der Milchzucker fehle, oder ob er sich auch auf Kosten des eignen Fettes u. s. w. bilde.

Dumas entgegnet hierauf: nach neuen Untersuchungen von Lewy sei das Wachs allerdings in Aetzkali löslich und werde dadurch in eine, bei 70° schmelzbare, der Stearinsäure sehr ähnliche Fettsäure verwandelt. Er habe übrigens schon seit einem Jahre sich öffentlich zu seiner jetzigen Ansicht über die Rolle des Pflanzenwachses bekannt.

---

* In der Mittheilung dieser Abhandlung in den *C. R.* finden sich nämlich B's. Versuche an Kühen nicht, die in den *Ann. de Chim. et de Phys.* und von uns a. a. O. mitgetheilt sind. D. Red.

Digitized by Google

Er leugne nicht die Möglichkeit der Fettbildung aus Zucker, halte sie aber nicht für wahrscheinlich. Die Versuche über Wachsbildung der Bienen seien ihm wohlbekannt; Huber sei schon vor 60 Jahren zu denselben Resultaten gelangt, wie Gundlach, dem Liebig in dieser Sache das Verdienst zuschreibe. D. bemerkt endlich, er habe, nach unveröffentlichten Versuchen, schon seit einem Jahre gelehrt, der Milchzucker der Säugthiermilch entstehe aus dem gewöhnlichen Zucker und er müsse daher in der Milch der Fleischfresser fehlen.

Boussingault theilt hierauf, mit Bezug auf die obige Bemerkung von Magendie nachträglich seine (im Centralbl. 1843 S. 628 enthaltenen) Versuchsreihen über Milchsecretion bei Kühen mit. Darauf sucht er nachzuweisen, dass Liebig, in Bezug auf den schon mehrfach angegriffenen Versuch, sich vom Anfange an Boussingault's Zahlen gehalten und erst später Koch hineingemengt habe; es müsse jedenfalls sehr wunderbar erscheinen, dass Koch in Giessen genau dieselbe Milchsecretion beobachtet habe, wie er in Bechelbronn.

Es folgt darauf S. 675 ff. die mehrmals erwähnte Arbeit von Lewy über das Wachs. Derselbe untersuchte ein bei 64° schmelzendes Bienenwachs, welches im Mittel von 3 Analysen 80,3 C, 13,4 H und 6,3 O enthielt, was mit Ettling gut übereinstimmt. Durch kochende concentrirte Aetzkalilauge wurde dasselbe total in lösliche Seifen verwandelt. Bei Anwendung von Bleioxyd zur Verseifung zeigte sich, dass kein Glycerin ausgeschieden werde. — Das Wachs besteht aus 2 Stoffen; dem bei 62,5° schmelzenden, deutlich sauer reagirenden, in 16 Th. kochenden Alkohols löslichen, in feinen Nadeln krystallisirbaren Cerin, welches im Mittel 80,4 C, 13,4 H und 6,2 O enthielt und dem bei 66,5° schmelzenden, in Alkohol und Aether fast unlöslichen Myricin, welches im Mittel 80,2 C, 13,3 H und 6,5 O enthielt. Sowohl das Wachs im Ganzen, als seine beiden isomeren Bestandtheile lassen sich also durch $C_{66}H_{136}O_4$ ausdrücken, welche Formel 80,3 C, 13,4 H und 6,3 O verlangt. — Behandelt man Cerin mit Kali-Kalk in der Hitze, so entwickelt sich reines Wasserstoffgas und das Kalisalz einer neuen Säure. Die aus diesem abgeschiedene Säure lässt sich ganz weiss und krystallisirt erhalten, schmilzt bei 70° und enthält im Mittel 76,8 C, 12,8 H und 10,4 O, was ganz mit der Zusammensetzung der Stearinsäure nach Redtenbacher übereinkommt. Es werden also bei Bildung der Stearinsäure, welche sich nur durch 3 O mehr von dem Wachse unterscheidet, drei Aeq. Wasser zersetzt, deren Wasserstoff entwickelt wird.

(Schluss folgt.)

Kleinere Mittheilung.

Unächt vergoldete Pfefferkuchen kommen, wie sich Meurer noch kürzlich auf dem Jahrmarkte zu Dresden allgemein überzeugt hat, immer noch sehr häufig vor. Sie wurden verboten, wie diess überall geschehen sollte. (*Arch. der Pharm. XXXVI. p.* 156.)

Digitized by Google

Anzeiger.

Die Gebühren für die Zeile oder deren Raum sind 2 Ngr. — Alle angezeigten Bücher sind durch *Leopold Voss* in *Leipzig* zu beziehen.

Apothekeneinrichtung.

Für die **Zollvereinstaaten** übernehme ich bei ganzen vollständigen Einrichtungen in Glas-, Holz- und Porzellainbüchsen, die Versteuerung auf Glas mit 2 Ngr. (7 kr. Rchs. Mze.), auf weisses Porzellain 2½ Ngr. (9 kr. Rchs. Mze.) Holzbüchsen 3 Pfennige (1¼ kr. Rchs. M.) pr. Stück im Durchschnitte, wodurch sich jeder eine sichere Berechnung machen, und wenn die Herren Pharmaceuten Alles bei mir bestellen, sich des Vortheils einer durchaus gleichförmigen Schrift in **allen** Standgefässen versichert halten, und überzeugt sein dürfen, dass sie bei Glas- wenigstens ein Dritttheil, bei Porzellain- und Holzbüchsen ein Fünftheil im Preise gegen andere Bezugsquellen ersparen.

Der Ruf, den das böhmische Glas und Porzellain besitzt, und die vielseitige erworbene Erfahrung in dem Einrichtungsgeschäfte gewähren mir die Beruhigung, dass auch ferner meine Dienste allen Pharmaceuten willkommen sein werden.

W. Batka in **Prag.**

In Commission bei **E. Kaussler** in **Landau** erscheint und ist durch alle Buchhandlungen zu beziehen:

JAHRBUCH

für

practische Pharmacie und verwandte Fächer

herausgegeben

von der Pfälzischen Gesellschaft für Pharmacie und Technik und deren Grundwissenschaften und den pharmaceutischen Vereinen in Würtemberg, Baden und Hessen, unter Redaktion von

Dr. J. C. Herberger und Dr. F. L. Winckler.

VII. Jahrgang für 1844 in 12 Heften.

gr. 8. Preis 4 Rthr. — oder 7 fl. 12 kr. rhein.

Diese, der weitesten Verbreitung geniessende Zeitschrift bildet nun das gemeinsame Organ für die pharmaceutischen Gesellschaften in der Pfalz, in Würtemberg, Baden und Hessen-Darmstadt. Das Bestreben der Redaction, bei Unterstützung durch eine Reihe der tüchtigsten Mitarbeiter, ist dahin gerichtet, in fortlaufenden Original-Mittheilungen begründete Resultate wissenschaftlich practischer Forschungen, und durch regelmässige Generalberichte alle wichtigen, in den Kreis der Pharmacie und der angrenzenden Fächer gehörigen Erfindungen und Entdeckungen zur Kunde der Leser zu bringen.

Ein im besten Zustande befindliches, nach einer gerichtlich vorgenommenen Abschätzung über 33 pCt. rentirendes **chemisches Mineralwerk** soll besonderer Verhältnisse wegen zu einem sehr billigen Preise abgelassen werden. Das Nähere ist auf frankirte Briefe bei dem Unterzeichneten zu erfahren.

Erfurt im December 1843. ***Eduard Gressler.***

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Hirschfeld.**

Digitized by Google

Pharmaceutisches

Central Blatt.

30. Decbr. 1843. № 60.

Redaction: Dr. A. Weinlig.

INHALT. Zu dem Streite über Fettbildung im thierischen Organismus. (Schluss.) — L. BONAPARTE, über die Valeriansäure und einige ihrer Salze, besonders valeriansaures Chinin. — Ueber die Entstehung und Zusammensezzung des *Bismuth. nitr. praec.*, von L. FREUNDT. — Ueber das Apiin, von BRACONNOT. — Anwendung des Eisenoxydulhydrats in der Eudiometrie, von DUPASQUIER.

KL. MITTH. Stickstoffbestimmung nach VARRENTRAPP u. WILL. — Atomgewicht des Stickstoffs. — Einige Chininsalze. — Schwarzfärbung der Samen durch Schwefelwasserstoff.

Zu dem Streite über Fettbildung im thierischen Organismus. (Schluss.)

4) *C. R. XVII. p.* 531. *ff.* ist eine Abhandlung von DUMAS und MILNE EDWARD's über die Bildung des Wachses in den Bienen mitgetheilt, welche im Wesentlichen Folgendes enthält: Die Verf. haben die Versuche von HUBER und GUNDLACH wiederholt. Bei dem ersten Versuche gelang es nicht, einen Schwarm, den man in ein besonderes, mit Drahtgitter zur Beobachtung versehenes Behältniss gebracht hatte, und den man mit reinem weissen Zucker nährte, zur gehörigen Arbeit zu bringen. Er producirte zwar zwei kleine Waben, im Gesammtgewicht von 4,284 Gr. mit 3,5 Gr. Wachs, hörte aber bald auf zu arbeiten. In einem zweiten Versuche wurden 4 Schwärme in Körbe gebracht, die mit Glasfenstern versehen waren und mit Honig genährt, drei davon bauten gar nicht; einer aber, welcher 2005 Arbeitsbienen enthielt, setzte sich in Arbeit. Zu Anfange des Versuchs hatte man 117 dieser Arbeitsbienen auf ihren Fettgehalt untersucht und darin 0,208 Gr. Fett gefunden, so dass also auf 1 Biene 0,0018 Gr. Fett kommt (nach anderen Versuchen der Verf. 0,0017—0,0021), mithin der ganze Schwarm in Summa 3,218 Gr. enthielt. Während 10 Tagen verzehrten die Bienen 411,779 Gr. Honig, worin sich 0,329 Gr. Wachs befand. Nach Verlauf dieser 10 Tage hatten die Bienen 3 Waben gebaut, 17 Gr. an Gewicht; nach dieser Zeit wurden die Bienen sehr unruhig und bauten nicht weiter, sie verzehr-

Digitized by Google

ten innerhalb der nächsten 30 Tage noch 423,11 Gr. Honig und liessen viele isolirte Wachsblättchen fallen. Am 41sten Tage beendigte man den Versuch, sammelte alle Waben, nebst ihrem Inhalte und die am Boden liegenden Wachsblättchen, zog aus der Masse durch kochendes Wasser und kalten Alkohol alles Fremdartige aus und erhielt so 11,451 Gr. bei 140° getrocknetes reines Wachs (per Biene 0,0064 Gr.). Nach den ersten 10 Tagen wurden 105 Arbeitsbienen herausgenommen, sie wogen 13,418 Gr., waren also sehr gut genährt, und enthielten 0,442 Gr. Wachs und Fett = 0,004 Gr. per Stück.

Am 40sten Tage wurden 510 Bienen analysirt und in ihnen eine gleiche Menge Fett per Stück aufgefunden. So hat also während des Versuchs jede Biene durchschnittlich 0,0018 Fett mitgebracht und 0,00038 im Honig verzehrt, dagegen 0,0064 Wachs wirklich secernirt und 0,0042 nach dem Versuche in ihrem Körper mit fortgenommen. — Dieser Versuch entscheidet also ganz bestimmt, dass die Bienen Wachs aus Zucker bilden und dass die Wachsbildung ein wahrer Secretionsprocess ist.

Hierauf machte Payen (nachdem er wieder hervorgehoben, dass Liebig jetzt den Fettgehalt des Futters zugebe, dass der von den Walfischen hergenommene Einwurf in sich zerfalle, weil diese Thiere gar keine Pflanzen fressen, und dass die directesten Versuche gegen die Fettbildung aus Proteinverbindungen sprächen) erst einige Ausstellungen von geringer Erheblichkeit gegen die Genauigkeit solcher Versuche in Bausch und Bogen, welchen später M. Edwards ganz richtig entgegnete, dass die Fehler unmöglich so gross sein könnten, um den Versuch in diesem Falle als beweisend für das Gegentheil ansehen zu können. — Dem sei aber, wie ihm wolle, so könne er, Payen, doch nicht zugeben, dass von den Bienen auf die Haussäugethiere geschlossen werden könne, die Erfahrungen seien hier zu entscheidend. Boussingault habe kürzlich wieder gefunden, dass man Schweine mit reiner Kartoffelnahrung nicht fett machen könne. Wenn diess mit Kartoffeln und Molken (*petit-lait*) angehe, so sei zu erinnern, dass letztere noch 4—5 p. c. Fett im trocknen Rückstande enthalten. Es sei bekannt, dass die beste Mast für Kälber die reine Milchnahrung sei, und dass dabei lange nicht der gewünschte Effect erreicht werde, wenn man die Milch vorher theilweise abrahme. Die Viehhändler bezeichneten solche mit abgerahmter Milch gewährte und deshalb schlechtere Kälber mit dem Namen *Gournayeux*, weil diese Mästungsmethode besonders in der Gegend von Gournay üblich sei.

Thénard bemerkte dann vermittelnd, dass man den Thieren die Fähigkeit, Substanzen zu bilden (z. B. Blutfarbstoff, Cholesterin u. s. w.) nicht absprechen könne, dass sie diess aber natürlich vorzugsweise aus verwandten Stoffen thun würden, also Faserstoff aus Käsestoff, Fett aus Butter u. s. w. Es scheine aber ausgemacht, dass man z. B. Vieh sehr gut mit Melasse und Stroh, besser als mit Stroh allein fett machen könne.

Milne Edwards beschliesst diese Discussion damit, dass er erklärt, er sei mit den Principien von D., B. und P. völlig einverstan-

Digitized by Google

den, und meine gar nicht, dass der Versuch mit den Bienen etwas in Bezug auf Säugethiere beweise. Er gebe vollkommen die Möglichkeit der Fettbildung aus Zucker zu, aber er halte diesen Weg nicht für den einfachsten und naturgemässesten; gerade so, wie die Pflanze wohl fähig sei, ihren Stickstoff aus der Atmosphäre zu nehmen, man aber doch besser thue, sie zu düngen. Nichts scheine zu der Annahme Liebig's zu berechtigen, dass Faserstoff zu Fett werden könne u. s. w.

5) *C. R. T. XVII. p.* 925. *ff.* theilt Milne Edward's nun einen Brief von Liebig an ihn mit, worin letzterer nachdrücklich gegen die ihm im Laufe der Discussion untergeschobene Meinung protestirt, das Fett aus Faserstoff u. s. w. gebildet werde. M. Edwards sucht durch Vorlesung einiger Stellen aus der französischen Ausgabe von Liebig's Thierchemie zu beweisen, dass er Grund genug zu der Annahme gehabt habe, diess sei die Ansicht Liebig's.

Alle diese Hergänge unterwirft nun Liebig in den Annalen der Chem. und Pharm. XLVIII. S. 126—147 einer Beleuchtung, aus welcher noch Folgendes auszuheben erforderlich sein wird:

Liebig sagt *a*) dass es ihm natürlich nie habe einfallen können, und in der That auch nicht eingefallen sei, den Gehalt der Pflanzen an Fetten und Wachs zu leugnen; es liegen tausende von Pflanzenanalysen vor, die diess schon längst bewiesen haben.

b) Er habe den Fettmangel im Mais bekanntlich nur nach den Angaben Anderer angenommen, und bei eigner Untersuchung sei ihm auch das Fett nicht entgangen, es betrage aber nur halb so viel, als die Gegner annahmen.

c) Nur absichtliche Wortverdrehung könne ihm unterschieben, er habe sich dahin ausgesprochen, dass in der That Fett aus Fibrin u. s. w. entstehe. Die von Edwards aus der Thierchemie von Liebig angeführten Stellen sind theils aus dem zweiten Theile des Buchs, wo es bloss darauf ankam, durch Formeln die möglichen Umsezzungen darzulegen, also in besonderer Beziehung auf die Galle unter andern auch zu zeigen, dass, wenn kein Alkali vorhanden sei, also keine Galle gebildet werden könne, durch Umsetzung der Proteingebilde nur noch die Bildung von Fett oder Harnstoff möglich sei, da Fett allerdings durch Aufnahme von Wasser und Sauerstoff der Formel nach aus Protein entstehen kann; es war ferner der Zweck zu zeigen, dass auch aus Protein das Fett immer nur durch Sauerstoffaufnahme (nicht Desoxydation, wie Edwards sonderbarerweise meint) würde entstehen können, ganz wie aus anderen Substanzen. Eine zweite von Edwards angeführte Stelle enthält in der französischen Ausgabe das Wort, „*azotés*," während „*non azotés*" stehen sollte; im Deutschen steht „stickstofffrei" und der Zusammenhang an sich zeigt schon, dass es nicht anders sein kann. Auf diese Weise also habe man die theoretisch zugegebene Möglichkeit in eine Versicherung verwandelt. Merkwürdigerweise hat aber Wurz in Strassburg ganz kürzlich in der That gefunden, dass Fibrin beim Faulen unter Wasser grösstentheils in Buttersäure und Ammoniak zerfällt.

Digitized by Google

d) Er habe nie behauptet, dass Wallfische Pflanzen fressen, sondern nur in einem gar nicht misszuverstehenden Sinne gesagt, die Seepflanzen enthielten keinen fertigen Thran und Wallrath.

e) Die neuere Ansicht von D., B. und P, dass das Pflanzenwachs bei der Fettbildung concurriren könne, sei ihnen erst gekommen, nachdem Liebig auf das allgemeine Vorkommen jenes cerosieartigen Wachses aufmerksam gemacht. Dis Umwandlungen von Wachs in Margarin und Stearin seien rein erdachte. Indem L. das Wachs unverseifbar nannte, habe er gar nicht von Bienenwachs gesprochen. Uebrigens seien Lewy's Versuche unrichtig befunden worden; Gerhardt's Versuche, die für die Natur des Wachses gar nichts beweisen können, nur Wiederholungen der bekannten Versuche von Ronalds.

f) Wie darin ein Beweis gegen die Möglichkeit der Fettbildung aus Zucker liegen soll, dass die Fette Glycerin enthalten, ist gar nicht abzusehen; das Glycerin, als stickstofffreier Körper kann nur von den stickstofffreien Bestandtheilen der Nahrung kommen. Wie sich Fett in Pflanzen bilde, davon habe er noch kein Wort drukken lassen. Dumas' schöne Reihe der fetten Säuren stammt auch von einer Bemerkung L's. her, dass alle fetten Körper C und H in constanten relativen Verhältnissen enthalten.

g) Es ist eigen, wie D., B. und P. im Mai 1843 sagen können, Liebig habe erst „*par suite de la discussion*" die Ansicht gefasst, dass Fett aus Zucker entstehe, eine Ansicht, die sie schon selbst in ihrer ersten Abhandlung über diesen Gegenstand bekämpft haben und von der sie daher wissen müssen, dass sie L. viel früher aufgestellt hat. Mit viel grösserem Rechte wäre anzunehmen, dass, wenn D., B. und P. in ihrer neuesten Abhandlung die Möglichkeit der Fettbildung aus Zucker zugeben, und sogar in ihrer Art beweisen, diese Abänderung der frühern schroffen Ansicht „*par suite de la discussion*" geschehen sei.

h) Payen hat noch in einem Briefe vom April 1841 an Liebig diesem mitgetheilt, dass er den klaren Beweis der Präexistenz des Fuselöls dadurch geliefert, dass er 5 Kil. Kartoffelstärke mit 10 Litres Alkohol ausgewaschen und dann den letztern abdestillirt habe; es seien $2^1/_2$ Gr. Fuselöl zurückgeblieben. Nun kann man aber mit 10 Litres Alkohol $^1/_2$ *dl.* Fuselöl mischen und destilliren, und es wird kein Milligr. Fuselöl zurückbleiben. Wie hier, so gehe es Payen auch mit seinen anderen Versuchen; er nehme eine Ansicht als richtig an und gestatte dann seinen Versuchen, die Beweise dafür zu liefern.

i) Die Bemerkung von Dumas sub 3, dass die Milch der Fleischfresser keinen Milchzucker enthalten könne und die sich auf bald mitzutheilende, bis jetzt aber noch verborgen gebliebene Analysen gründen soll, habe offenbar nur die Absicht, sich die Priorität einer Entdekkung zu sichern, die Simon schon lange gemacht, indem er die Hundemilch frei von Milchzucker fand.

k) Den neueren Annahmen über die Milchsecretion stehen die früheren Versuche von Boussingault selbst und die Versuche von

Digitized by Google

Playfair entscheidend entgegen. Der Rübenzuckerfabrikant Demesmay von Templeuve bei Lille hat L. vergangnen Sommer geschrieben, dass nach seinen Beobachtungen während der Milchzeit jede gute Kuh 20—30 Kil. Talg ansetze; dass er bei Versuchen mit 8 Milchkühen und 50 Mastkühen eine tägliche Ration von 2—3 Kil. Oelkuchen durch Melasse ersetzt und dabei, nachdem die durch Aenderung der Nahrung herbeigeführte Verdauungsstörung beseitigt war, stets eher Vermehrung als Verminderung der Milchmenge, allemal aber eine weit schnellere Mästung erreicht habe. — Neuerdings hat ja nun Pelouze die Entstehung von Buttersäure aus Zucker nachgewiesen und Dumas selbst hat sich überzeugt, dass die Bienen Wachs aus reinem Honig zu machen im Stande sind.

Liebig schliesst mit der Bemerkung: „Alle exclusiven Grundsätze, so wie sie auf ein ungleiches Productionsvermögen in den verschiedenen Thierklassen bezogen werden, verlieren ihrer Allgemeinheit halber allen Werth. Einem Fleischfresser geht die Fähigkeit, Fett zu erzeugen, nicht ab, aber erzeugt aus seiner gewöhnlichen Nahrung kein solches, weil die zur Umwandlung in Fett geeigneten Substanzen darin fehlen. Die Hippursäure, bisher als charakteristisch für den Grasfresserharn geltend, ist nach Liebig's neuesten Untersuchungen, die bald mitzutheilen sind, ein nie fehlender Bestandtheil im Harne des Menschen, der gemischte Nahrung geniesst.

L. Bonaparte, über die Valeriansäure und einige ihrer Salze, besonders valeriansaures Chinin *.

Des Verf. Methode zu Darstellung der Valeriansäure ist folgende: Man destillirt 20 Kilogr. der wohl zerstossenen Valerianwurzel mit 8mal so viel Regenwasser, welches keine kohlensaure Erden enthält; sammlet das rohe Valerianöl in einer Vorlage und setzt die Destillation fort, so lange das Wasser noch merklich sauer ist (beinahe 120 Kilogr. Wasser auf 20 der Wurzel). Wenn man sehr dünne, sogenannte deutsche Baldrianwurzeln anwendet, welche am reichsten an Valeriansäure sind, so schüttelt man die rohe Flüssigkeit, welche bei der Destillation zurückbleibt, mit Kalkmilch, welche ihr die geringe Menge der Valeriansäure, die sie noch enthält, entzieht. Man sättigt die in dem überdestillirten Wasser enthaltene Säure fast ganz, zuerst mit der Kalkmilch, welche dazu gedient hat, die Säure aus dem rohen Oele zu gewinnen, darauf mit neuer Kalkmilch; man vollendet endlich die Sättigung durch Kalkwasser, von welchem man einen kleinen Ueberschuss hinzusetzt; die Lösung wird bis zum Erscheinen einer

---

* Der Verf. hat die Valeriansäure und ihre Salze, besonders das Zinksalz und Chininsalz, zu therapeutischen Versuchen schon vor einigen Jahren angelegentlich empfohlen. D. Red.

Digitized by Google

Haut concentrirt; man lässt dieselbe dann erkalten und zersetzt sie in einer langen und geraden Flasche, welche man gut verschliessen kann, durch eine hinreichende Menge von Salpetersäure; die mehr oder weniger gefärbte Valeriansäure sammelt sich dann auf der Oberfläche der sehr concentrirten Auflösung des salpetersauren Kalkes an; man decantirt dieselbe und destillirt sie bei einer niedrigen Wärme, indem man die Vorlage verwechselt, wenn die sauren Tropfen ihr öliges Ansehen verlieren, oder wenn die bestimmte Temperatur, bei welcher die Säure übergeht, sich verändert. Die Kalkmilch hat den Vortheil, weniger kostspielig zu sein als die kohlensaure Magnesia oder das Kalihydrat; sie hat auch den Vortheil vor der erstern Verbindung, schneller die in dem überdestillirten Wasser enthaltene Valeriansäure sättigen zu können, und ein Ueberschuss von Kalk schadet nicht der Reinheit des Productes, denn dieser schlägt sich als Carbonat nieder, welches nicht der Fall ist mit dem Kalihydrat, das während der Concentration immer die Valeriansäure etwas verändert. Der kohlensaure Kalk, besonders wenn er als Marmor angewandt wird, bringt nur mit Schwierigkeit eine vollständige Sättigung der Säure hervor, und man muss hierbei durchaus die Hitze zu Hülfe nehmen, welches jedoch immer einen Verlust an Säure zur Folge hat. Die Salpetersäure ist bei der Zersetzung des valeriansauren Kalkes der Schwefelsäure vorzuziehen, denn mit dieser letztern Säure bildet sich pulverförmiger schwefelsaurer Kalk, von welchem die Valeriansäure nur ziemlich schwierig vollständig zu trennen ist; man hat nichts von einem Ueberschusse der Salpetersäure zu befürchten, denn diese ist ohne alle Einwirkung auf die Valeriansäure; es ist sogar nothwendig, einen ziemlich grossen Ueberschuss dieser Säure hinzuzufügen, wenn man nicht will, dass die ölartige Valeriansäure in einer gleichfalls öligen chemischen Verbindung mit dem Kalke als ein saures valeriansaures Salz zurückgehalten werde.

Sehr reine Valeriansäure kochte nach des Verf. Erfahrung bei 176° und wurde bei 15° noch nicht fest. Dadurch bestätigt sich die Indentität der natürlichen und der aus Fuselöl dargestellten künstlichen Säure.

Valerians. Baryt; ist in der That nicht krystallisirbar, wie Dumas angiebt. Bei der trocknen Destillation giebt er eine flüchtige, sehr stark riechende Flüssigkeit (Valeron) während kohlens. Baryt zurückbleibt.

Valerians. Silberoxyd krystallisirt in Blättern, der Borsäure ähnlich, wenn man den durch Fällung des salpetersauren Silbers mit valeriansäurem Baryt erhaltenen Niederschlag in kochendem Wasser löst und die Lösung hinstellt. Am besten erhält man es durch Behandlung frisch gefällten Silberoxyds mit concentrirter Valeriansäurelösung und Krystallisiren des entstandenen weissen krystallinischen Pulvers aus kochendem Wasser. Es schwärzt sich sehr schnell im Lichte.

Valerians. Zinkoxyd, ein sehr für therapeutische Zwecke geeignetes Salz, wird in schönen, glänzenden, borsäureähnlichen, aber

Digitized by Google

im Lichte weiss bleibenden Blättchen erhalten, wenn man wässrige Valeriansäure mit frisch gefälltem kohlens. Zinkoxyd in der Wärme sättigt, und die neutrale Flüssigkeit bei höchstens 50° C verdunstet.

Valerians. Cadmiumoxyd ist dem vorigen sehr ähnlich, krystallisirt aber leichter, in grösseren, weniger glänzenden Krystallen, die in Wasser und Alkohol löslich sind. Man erhält es auf gleiche Art; aber das kohlensaure Cadmiumoxyd wird langsamer durch die Valeriansäure zersetzt.

Valeriansaures Uranoxyd erhält man, wenn Uranchlorid durch salpetersaures Silber zersetzt und die filtrirte Lösung eingetrocknet wird. Es ist gelb, nicht krystallisirbar, in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich und hinterlässt in der Hitze Uranoxyd.

Valerians. Uranoxydul. Im Sonnenlichte in verschlossenen Gefässen reducirt sich die Auflösung des vorigen Salzes, es bildet sich Uranoxydul und die Valeriansäure wird z. Th. oxydirt. Dabei entwickelt sich ein Gas, wahrscheinlich ein Gemenge von Kohlenoxyd, Kohlensäure, Kohlenwasserstoff und Wasserstoff, und am Boden sammelt sich eine violette Substanz an, welche valeriansaures Uranoxydul ist. Soll dieses neutral sein, so muss die Lösung des valeriansauren Uranoxyds einen Ueberschuss von 2 Aequiv. Valeriansäure enthalten. Wahrscheinlich würde eine Lösung des valeriansauren Uranoxyds ohne allen Säureüberschuss im Lichte nur Uranoxydul geben. Das Salz ist violett und unlöslich; beim Trocknen an der Luft wird es gelblich. Doch ist letztere Beobachtung mit einem Salze gemacht, welches Uranoxydulhydrat im Ueberschusse enthielt. Die Lösung, aus der sich das violette Salz abgesetzt hat, riecht eigenthümlich, von Valeriansäure verschieden.

Valeriansaures Chinin. Dieses sowohl für Anwendung des Chinins, als der Valeriansäure therapeutisch wichtige Salz erhält man, wenn eine Lösung der Valeriansäure in destillirtem Wasser in der Kälte mit concentrirter alkoholischer Chininlösung gesättigt und die Lösung der freiwilligen Verdunstung überlassen wird. Es bildet schöne rectanguläre Octaëder mit vier sehr vorherrschenden Flächen, die sich indessen bei Anwendung von Wärme so gruppiren, dass die Form undeutlich wird. Die Krystalle sind sehr hart. Erwärmt man die Auflösung anhaltend (doch nicht zum Sieden, weil dann die Lösung braune Tropfen abscheidet) so erhält man es in seidenartigen Nadeln, wie die anderen Chininsalze. Das Salz ist wenig in Wasser, leicht in Alkohol, fast gar nicht in Aether löslich, riecht widerlich nach Valeriansäure und wird von fast allen organischen Säuren zersetzt. Es schmilzt bei 90° zu einer durchsichtigen Flüssigkeit, die beim Erkalten glasartig erstarrt. Es verliert dabei 1 Atom Wasser, mehr kann es ohne Zersetzung und Entwicklung von Valeriansäure nicht verlieren. Es ist also jedenfalls $= \overset{-}{Va}\,\overset{+}{Ch} + 2\,Aq$. Das glasartige Salz löst sich leicht in Alkohol, und wird bei Verdunstung concentrirter Lösungen wieder amorph erhalten; versetzt man aber die alkoholische Lösung mit ihrem gleichen Vol. Wasser und stellt sie

Digitized by Google

hin, so krystallisirt das Salz wieder mit 2 At. Wasser. Hat man jedoch das Salz zu lange geschmolzen, so krystallisirt es gar nicht. Jene öligen braunen Tropfen, die sich bei zu starker Erhitzung der Lösung abscheiden, sind nur das geschmolzene amorphe Salz, wie sich der Verf. durch directe Analysen überzeugt hat*. Man erhält dieses Salz mit nur 1 At. Wasser auch direct, wenn man eine concentrirte wässrige Lösung von valeriansaurem Chinin mit dem ersten Hydrate der Valeriansäure versetzt, letzteres zieht dabei Wasser an und das amorphe Salz fällt in öligen Tropfen zu Boden.

Wird valeriansaures Chinin mit alkoholischer Chininlösung versetzt, so trübt sie sich bei Verdünnung mit Wasser; die filtrirte Lösung reagirt alkalisch und krystallisirt nur äusserst schwierig; die Krystalle sind das neutrale Salz.

Die concentrirte alkoholische Lösung des Salzes giebt mit der wässrigen Lösung des salpetersauren Silbers einen weissen, in vielem Wasser löslichen, mit Chlorbaryum gar keinen Niederschlag; zum Kochen erhitzt oder mit dem ersten Valeriansäurehydrat versetzt, scheidet es ölige Tropfen ab; auf Zusatz schwacher Säuren scheidet sich Valeriansäure ab, bei grosser Concentration als ölige Tropfen, die, wenn das Salz frei von Baldrianöl war, in Wasser ganz auflöslich sind. Diese Eigenschaften, so wie die schöne Krystallform (eines unregelmässigen Octaëders oder Hexaëders), die das Salz vor allen anderen Chininsalzen voraus hat, sind charakteristisch genug. Freilich kann das Salz auch in seidenartigen Nadeln krystallisiren, die dann schwerer von anderen Chininsalzen zu unterscheiden sind.

Bei Darstellung des Salzes ist zu grosse Wärme durchaus zu vermeiden; sollten sich ja ölige Tropfen abscheiden, so kann man sie in Krystalle umwandeln, wenn man sie in Alkohol löst, die Lösung mit Wasser versetzt und bei sehr gelinder Wärme abdampft. — Für Zwecke, wo es nicht absolut rein zu sein braucht, kann man das Salz auch nach Peretti durch Vermischen alkoholischer Lösungen des durch etwas Schwefelsäure neutral gemachten schwefelsauren Chinins und des (durch Sättigung von Valeriansäure oder dem bei Darstellung der Valeriansäure erhaltenen wässrigen Destillate mit Kalk dargestellten) valeriansauren Kalks bedienen. — Am besten bleibt es, in eine concentrirte alkoholische Chininlösung Valeriansäure bis zur schwach sauren Reaction zu giessen, dann die Lösung mit ihrem doppelten Volumen destillirten Wassers zu versetzen, gut umzurühren und bei + 50° C hinzustellen. (*J. f. pr. Chem. XXX. p.* 302—320, nach dem *J. de Ch. medicale Oct.* 1842 *u. Juin* 1843.)

Ueber die Entstehung und Zusammensetzung des *Bismuth. nitr. praec.*, von L. Freundt.

In früherer Zeit wurde das Wismuthweiss durch kalte Auflösung

* Auf ähnliche Art wird auch pikrinsalpeters. und salpeters. Chinin durch Erhitzen der Lösung unter Wasserverlust amorph.

Digitized by Google

von Wismuth in Salpetersäure bereitet, später unterstützte man durch Wärme die Auflösung und in jüngster Zeit lehrte Duflos aus neutralem Salze das Präparat erhalten. So waren die Bereitungsweisen verschieden, die Erklärung des Processes war aber bei allen Methoden die — dass neutrales, salpeters. Wismuth bei seiner Lösung in Wasser, in ein saures und in ein basisches Salz zerfalle, welches erstere beim Verdampfen der Flüssigkeit in säulenförmigen Krystallen erhalten werde, und von denen das letztere das *Bismuth. nitr. pr.* darstelle.

Um das saure Salz zu erhalten, liess ich die von dem Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit verdampfen, wobei eine Menge Salpetersäure entwich, und trocknete die erhaltenen Krystalle. Sie sollten in Wasser gelöst werden, bildeten aber auffallender Weise sogleich, ganz wie neutrales Salz bei seiner Berührung mit Wasser, ein basisches Salz, welches sich rasch zu Boden senkte, während die überstehende Flüssigkeit stark sauer reagirte. Letztere wurde abermals verdampft und lieferte unter Entwickelung von Salpetersäure Krystalle, welche bei der Lösung wiederum einen weissen Niederschlag und eine darüber stehende, viel freie Säure enthaltende Flüssigkeit bildeten. Aufs Neue verdampft liessen sich keine Krystalle mehr erhalten, und es bestand der ganze Rückstand aus wenigen Granen einer Masse, welche beim Uebergiessen mit Wasser nochmals weissen Niederschlag absetzte. Es war im Ganzen auf diese Art mehr Präcipitat erhalten als Metall angewendet worden war.

Das neutrale Salz geglüht lieferte in 100 Theilen — 49 Oxyd. 20 Th. des Salzes mit kohlensaurem Baryt so lange in stets neuen Quantitäten Wassers gekocht als die Flüssigkeit Spuren von Baryt zeigte, lieferten 16 Theile salpeters. Baryt = 6,65 Salpetersäure in 100 daher 33,25 Salpetersäure, und folglich bestand das Salz aus:

49,00	Oxyd
33,25	Salpetersäure
17,75	Wasser*
100.	

Das nach Verdampfung der Flüssigkeit erhaltene Salz ebenso behandelt lieferte:

49,00	Oxyd
32,23	Salpetersäure
18,77	Wasser
100.	

Die Identität der Salze war hierdurch festgestellt, allein es war der Fall möglich, dass das gebildete saure Salz beim Abdampfen und

---

* Im wasserfreien neutralen Salze verhalten sich Basis und Säure wie 987 : 677 = 49,35 : 33,85. 3 Atome Wasser würden 16,8 p. c. entsprechen. D. Red.

Digitized by Google

unter Einwirkung der Wärme in neutrales Salz und Salpetersäure zerlegt werde. Folgender Versuch widerlegt vollkommen diese Meinung.

60 Th. Krystalle des neutralen Salzes wurden zerrieben und mit wasserfreiem Aether übergossen. Sofort lag ein Niederschlag am Boden. Derselbe einige Male mit Aether gewaschen wog 28. Der Aether zum Verdampfen in einem offenen Gefässe ins Kühle gestellt, lieferte, nachdem kein Aethergeruch mehr merkbar war, 32 Theile Flüssigkeit. Dieselbe stiess Salpetersäuredämpfe aus, und nach einiger Zeit bildeten sich in ihr Krystalle von prismatischer Form, welche nach der Analyse sich als neutrales Salz verhielten, indem sie:

48,30 Oxyd
31,08 Salpetersäure
20,62 Wasser

100. lieferten.

Hier war nur durch die Salpetersäure und durch das Krystallwasser des Salzes, welche beide durch den Aether aus ihrem Verbande mit dem basischen Salze losgerissen worden, ein Theil des neutralen Salzes in Lösung erhalten und krystallisirte beim allmäligen Verdampfen beider Flüssigkeiten heraus. Dass die Analysen der drei Salze einige Differenz zeigen, liegt daran, dass die beiden letzteren, um ja keine Säure, die zu ihrer Constitution gehört, zu verjagen, weniger stark getrocknet wurden.

Somit existirt kein saures Salz, vielmehr zerfällt das neutrale bei Berührung mit Wasser in basisches Salz und freie Salpetersäure, welche letztere einen Theil neutralen Salzes aufgelöst erhält. Das Ausscheiden des Präcipitats aus sauren Lösungen tritt deswegen in Folge grosser Verdünnung ein, weil eben der Verdünnung wegen die Säure nicht mehr energisch genug wirken, und ihre lösende Kraft nicht mehr geltend machen kann.

Was nun aber das basische Salz betrifft, so hat dasselbe keine constante Zusammensetzung, wie diess namentlich Ullgreen schon gezeigt hat. Der Gehalt an Salpetersäure und Wasser wechselt nach den Bedingungen, welche bei der Bildung nicht allein, sondern auch bei der Auflösung des Metalls obwalteten. Im Allgemeinen habe ich gefunden, dass der Gehalt an Salpetersäure grösser wird, je grösser der relative Ueberschuss an Säure in der überstehenden Flüssigkeit ist und je weniger die Säure bei der Lösung des Wismuths mit letzterem gesättigt war. Ich zweifle nicht daran, dass mehrere Subnitrate existiren, wie $BiO, N_2O_5 + 3\,BiO$; $BiO, N_2O_5 + 2\,BiO + BiO, H_2O$, vorläufig ist es mir jedoch nur gelungen, ausser dem von Phillips bezeichneten Subnitrate, bestehend aus $BiO, N_2O_5 + 2\,BiO$ und dem von Duflos dargestellten $= BiO, N_2O_5 + 3\,BiO, H_2O$ auf zweifache Weise einen Niederschlag zu erhalten, welcher $= BiO, N_2O_5 + BiO + 2\,BiO, H_2O$ ist*.

* Die Rechnung nach dieser Formel verlangt:

Digitized by Google

Wenn man nämlich den nach der preussischen Pharmakopöe bereiteten Wismuthniederschlag längere Zeit mit der darüber stehenden Flüssigkeit in Berührung lässt, sodann mit wenigem Wasser wäscht und die Entfernung der adhärirenden Säure lieber durch sorgfältiges Trocknen zu erzielen sucht, so erhält man ein Präparat, bestehend aus:

80,00	Oxyd
15,39	Salpetersäure
4,61	Wasser
100.	

Eine mittels Wärme beförderte, gesättigte Auflösung, welche durch einen bedeutenden Zusatz von Salpetersäure stark sauer gemacht worden war, lieferte einen Niederschlag =

80,60	Oxyd
14,05	Salpetersäure
4,45	Wasser
100.	

Dabei ist zu bemerken, dass die Niederschläge ihre Zusammensetzung ändern, wenn sie vielfach mit Wasser gewaschen werden. Schon bei der zweiten Waschung klärt sich die überstehende Flüssigkeit nicht ganz, vorausgesetzt, dass die erste Flüssigkeit durch ein Filter fast ganz entfernt war, bei den nächst folgenden Waschungen erkennt man aber deutlich eine Scheidung des Niederschlags in zwei Theile, von denen der eine, leichter und saurer, längere Zeit in der Flüssigkeit suspendirt bleibt, während der schwerere sogleich zu Boden sinkt. Ein Quantum des Niederschlags wurde etwa 20 Male gewaschen; die Flüssigkeiten reagirten immer sauer, wie wohl diess mehr und mehr abnahm, der Rückstand erschien schwerer und schwerer, änderte sogar die Farbe, indem das schöne Weiss ins Gelbe zu spielen anfing, und war viel reicher an Oxyd als anfänglich. Ob diese Abnahme an Säuregehalt in regelmässigen Verhältnissen oder ohne diese Statt finde, habe ich noch nicht untersucht.

Bei Bereitung eines officinellen stets gleichförmigen Präparats ist auf solche Verhältnisse zu achten und man erlangt sein Ziel, wenn man, statt, wie Duflos sagt, die Krystalle des neutralen Salzes zu lösen, was nicht möglich ist ohne bedeutenden Zusatz von Salpetersäure, dieselben zerreibt, in die bekannte Menge Wassers schüttet, stark umrührt, absetzen lässt, durch ein Filter oder Leinwand-Colatorium die überstehende Flüssigkeit so weit als möglich entfernt, und

---

Bi O	4 =	3948	81,40
$N_2 O_5$	1 =	677	13,96
Aq	2 =	225	4,64
		4850	100,00

D. Red.

Digitized by Google

sodann ein oder zweimal mit verdünntem Weingeist nachschütte. (*Originalmittheilung.*)

Ueber das Apiin, von Braconnot.

Bei Gelegenheit einiger Versuche über die Möglichkeit längerer Aufbewahrung des ätherischen Oels oder destillirten Wassers der Petersilie für den Küchengebrauch entdeckte der Verf. eine neue Substanz in der Petersilie. Man erhält das Apiin, wenn man Petersilie mit Wasser auskocht, kochend filtrirt und erkalten lässt. Man erhält eine Gallerte, die blos mit kaltem Wasser abgewaschen zu werden braucht und, ausgedrückt und getrocknet, ein gelblichweisses Pulver ohne Geschmack und Geruch und ohne Reaction auf Pflanzenfarbe darstellt.

In der Hitze schmilzt das Apiin, bläht sich auf und färbt sich, ohne dadurch in kaltem Wasser löslicher zu werden; heisses Wasser zieht den unverkohlten Theil aus. In grösserer Hitze verbrennt das Apiin mit Flamme; bei trockner Destillation giebt es ein saures Destillat. — Kaltes Wasser wirkt fast gar nicht auf das gallertartige Apiin, kochendes löst die Substanz leicht zu einer gelblichen Flüssigkeit, welche beim Erkalten wieder gelatinirt. Die sehr schwache Lösung in kaltem Wasser trübt sich bei längerem Stehen und wirkt, mit Ausnahme des Eisenvitriols, auf keins der bekannten Reagentien in bemerkenswerther Weise. Dagegen wird schon eine sehr verdünnte Apiinlösung von schwefelsaurem Eisenoxydul blutroth gefärbt. — Kochender Alkohol löst das Apiin auf, die Lösung gelatinirt beim Erkalten ebenfalls.

Verdünnte Alkalien geben mit dem Apiin gelbliche Lösungen, welche durch Säuren coagulirt werden. Aetzkali scheint auch durch längeres Kochen das Apiin nicht zu verändern. Wenn aus der ammoniakalischen Lösung das Ammoniak verflüchtigt wird, bleibt das Apiin unverändert zurück. Kalkwasser löst das Apiin auf, beim Verdunsten erhält man einen Rückstand, der in Wasser sich wieder zu einer durch Säuren coagulirbaren Flüssigkeit auflöst. Doppeltkohlens. Kali löst das Apiin ebenfalls auf.

Säuren verhindern, selbst in kleinen Mengen zugesetzt, die Coagulirbarkeit der wässrigen Apiinlösung. Kocht man eine, mit etwas Schwefelsäure versetzte Apiinlösung, so trübt sie sich nach einiger Zeit und verwandelt sich in einen gelblichen Brei; bringt mnn diesen auf ein Filter und wäscht ihn mit Wasser aus, so erhält man ein farbloses, saures Filtrat, in dem sich nach Sättigung durch Kreide etwas Zucker nachweisen lässt. Der Filterinhalt ist gelblich-weiss nach dem Trocknen; sein Gewicht ist dem des verwendeten Apiins fast gleich. Er ist neutral, unlöslich in kaltem Wasser, löslich in kochenden Wasser und Alkohol, kurz von dem unveränderten Apiin nur dadurch verschieden, dass er sich aus seinen Lösungen nicht als

Digitized by Google

Gallerte, sondern als weisses Sediment abscheidet und dass er durch schwefelsaures Eisenoxydul aus seinen Lösungen in blutrothen Flocken gefällt wird.

Es scheint hiernach fast, als sei das gelatinirende Apiin ein durch eine Substanz, welche durch Schwefelsäure in Zucker verwandelt wird, verunreinigter Körper, während der flockige Körper das reine Apiin darstellt. Oxalsäure und Salzsäure bewirken dieselbe Veränderung wie Schwefelsäure. Obgleich das Apiin keinen oder nur sehr wenig Stickstoff zu enthalten scheint, giebt es doch bei Behandlung mit Salpetersäure nur Spuren von Oxalsäure, dagegen reichliche Krystalle von Pikrinsalpetersäure.

Versetzt man das durch Wärme verflüssigte gallertartige Apiin mit Gallusinfusion, so verändert es sich nicht, beim Erkalten entsteht eine weisse, undurchsichtige Masse, die in der Wärme wieder flüssig wird.

Chlor verwandele das Apiin in eine gelbliche, in heissem Wasser nicht, aber in Alkohol und Alkalien lösliche, chlorhaltige Substanz. Dabei bildet sich etwas Pikrinsalpetersäure.

Das Apiin scheint nur C, H und O zu enthalten, und zwischen den Gummiarten und Harzen zu stehen. Eine Elementaranalyse hat der Verf. nicht angestellt.

Im Selleri (Stengel und Blätter) hat der Verf. nur wenig Apiin gefunden, im Kraute des *Chaerophyllum* gar keines. (*Ann. de Chem. et de Phys. Trois. Sér. IX.* 1843. *Oct. p.* 250—252.)

Anwendung des Eisenoxydulhydrats in der Eudiometrie, von Dupasquier.

Diejenige unter den eudiometrischen Methoden, welche sich leicht überall ausführen lässt, die Anwendung des Phosphors nämlich, ist bekanntlich nicht genau. Der Verf. glaubt das im Momente des Versuchs selbst erst aus reinem schwefelsaurem Eisenoxydul durch Aetzkali ausgeschiedene Hydrat des Eisenoxyduls als eudriometrische Substanz vorzüglich empfehlen zu können. Eine Luftanalyse damit würde etwa folgendermaassen auszuführen sein:

Der nöthige Apparat besteht aus einem 15 Millim. weiten und 30 Centim. langen Rohre, welches an einem Ende geschlossen ist. Ein 50 Cub. Centim. fassendes Stück der Röhre (also 27 Centimeter lang) ist vom geschlossenen Ende an in 100 gleiche Theile à ½ cub. cent. getheilt; es bleibt also ein 3 Centim. langes Stück am andern Ende übrig; über dieses Ende wird eine 3 Cent. tief ausgehöhlte, im Ganzen 4 Cent. lange Glaskappe (*l'obturateur* genannt) welche gehörig aufgeschmirgelt ist, übergeschoben.

Man füllt nun das Rohr mit Wasser, dreht es um und lässt so viel Wasser ausfliessen, dass der ganze Raum zwischen 0° und 100°

Digitized by Google

mit Luft gefüllt wird. Vermuthet man in der Luft eine abnorme Kohlensäuremenge, so bringt man in den hohlen Raum der Glaskappe ein Stückchen Aetzkali und schliesst die Röhre. Man schüttelt dann einigemal ordentlich um, öffnet dann das Rohr unter Wasser und notirt das absorbirte Kohlensäurevolumen. Nun bringt man in den Obturator 2 Gr. Aetzkali und 5 Gr. reines schwefelsaures Eisenoxydul, taucht ihn dann in Wasser, lässt die anhängenden Luftblasen entweichen und schliesst den Apparat. Darauf schüttelt man in horizontaler Richtung ½ Stunde lang um, öffnet dann wieder und bestimmt das absorbirte Gasvolumen.

Das angewendete Aetzkali muss rein und weiss, und nicht zu stark geglüht sein, weil es sonst Kaliumhyperoxyd enthält, welches unter Wasser Sauerstoff entwickelt. Am genauesten wird der Versuch, wenn man mit einem Wasser von derselben Temperatur, wie die umgebende Luft arbeitet. Für sehr genaue Arbeiten kann man sich eines Instrumentes bedienen, dessen totale Länge 53—55 Centim. beträgt, die innere Weite 16 Millim., die Capacität des graduirten Theiles 100 cub. Centim., die Länge des Oblurators 5 Centim., die Tiefe seiner Höhlung 3,5 Centim. Die Grade dieses längern Rohres können noch in Fünftel oder Zehntel getheilt sein.

Man hat hier und da dem frisch gefällten Eisenoxydul das Vermögen zugeschrieben, Wasser zu zersetzen; diess ist aber ein Irrthum; in völlig luftfreiem ausgekochtem Wasser färbt sich der Niederschlag nur sehr langsam.

Die Methode Dupasquier's ist jedenfalls sehr einfach und leicht auszuführen und daher für Untersuchung sauerstoff- und kohlensäurehaltiger Gasgemenge sehr bequem. Der Verf. versichert, dass die Genauigkeit der Resultate vollkommen hinreichend sei. (*Ann. de Ch. et de Phys. Trois. Sér. IX.* 1843. *Oct. pag.* 247—250.)

Kleinere Mittheilungen.

Stickstoffbestimmung nach Varrentrapp und Will. Im *T. VIII. der Ann. de Ch. et de Phys.* ist die von uns S. 161 dieses Jahrgangs mitgetheilte Abhandlung von Will reproducirt. Unmittelbar dahinter (S. 233) bemerkt Reiset, er habe sich selbst sehr bald von seinem Irrthume überzeugt und diess am 8. Aug. 1842 Pelouze mitgetheilt, dem es Liebig habe bei persönlicher Zusammenkunft mittheilen sollen. Diess scheine nicht geschehen oder Will nicht bekannt worden zu sein. In jedem Falle habe sein Irrthum doch zu der Entdeckung des Salpetergehalts im Natronkalk geführt. Uebrigens bleibe der Werth der Methode doch zweifelhaft, weil sie den Stickstoff in Salpetersäure und ihren Salzen, ferner wahrscheinlich in den bei hoher Temperatur erzeugten Stickstoffverbindungen und vielleicht auch in vielen anderen, weil man ja den Zustand des Stickstoffs in einem Körper diesem nicht ansehen könne, zu bestimmen nicht im Stande sei. — Will hat durch einige Worte in den Annalen der Chem. und Phys. Bd. XLVIII. S. 147—149

Digitized by Google

diese Bemerkungen von Reiset, welche wieder recht deutlich die Folge des französischen Unwesens zu rascher Publicationen* zeigen, auf ihren wahren Werth zurückgeführt, und erwähnt, auf welche Weise Reiset noch nach dem 8. Aug. 1842. in Mainz und Marburg die Richtigkeit seiner früheren Versuche behauptet habe!!

Atomgewicht des Stickstoffs. Anderson erwähnt in einem Briefe an Dumas, dass er das Atomgewicht des Stickstoffs durch Zersetzung des salpetersauren Bleioxyds bei möglichst niederer Temperatur zu bestimmen gesucht und dabei in 4 Versuchen folgende Resultate erhalten habe:

Salpetersaures Blei.	Bleioxyd.	Atomgewicht des Stickstoffs.
5,19485	3,5017	174,242
9,72440	6,5546	174,379
9,21810	6,2134	174,356
9,65300	6,5057	174,628

Der Verf. wird diese Angaben durch Zersetzung des salpeters. Silberoxyds, so wie dadurch zu constatiren suchen, dass er sich salpetrigsaures Ammoniak ($N_2 O_3$, $N_2 H_6$) darstellt, welches in der Hitze nur in 2 N_2 und 3 H_2O zerfällt, so dass man aus den Gewichten des Salzes und des producirten Wassers den Stickstoff als Rest erhält. Bis jetzt ist ihm jedoch die Reindarstellung des salpetrigsauren Ammoniaks noch nicht gelungen. (*Ann. de Chem. et de Phys. Trois. Sér. IX.* 1843. *Oct. p.* 254.)

Einige Chininsalze hat L. Bonaparte untersucht, nämlich das milchsaure in seidenartigen, stark zusammengedrückten Nadeln, das ameisensaure, leicht in Nadeln krystallisirende, in Wasser ziemlich lösliche und das pikrinsalpetersaure, welches ein in Wasser sehr wenig, in Alkohol gut lösliches, gelbes, unkrystallinisches Pulver von bitterem Geschmack bildet, das durch die Einwirkung kochenden Wassers in ölige Tropfen übergeht. Letzteres Salz wurde aus schwefels. Chinin und pikrinsalpetersaurem Kali bereitet, erstere beide durch directe Sättigung der Säuren mit Chinin und freiwillige Verdunstung. Da man bei Darstellung von Chininsalzen Erwärmung möglichst vermeiden muss, wegen des Amorphwerdens der Salze, so ist es immer am besten, die wässrigen Lösungen der Säuren in der Kälte mit concentrirter alkoholischer Chininlösung zu versetzen. — Das ameisensaure Cinchonin krystallisirt schwierig und verworren. Das pikrinsalpeters. Cinchonin gleicht ganz dem Chininsalze. (*J. de Ch. med.* 1842. *Oct.*)

Schwarzfärbung der Samen durch Schwefelwasserstoff. Bei Gelegenheit der Untersuchung eines verdächtig gelb gefärbten Hirsé machte Meurer die Beobachtung, dass Hirse sowohl, als weisse Bohnen, bei völliger Abwesenheit eines Farbstoffs beim Uebergiessen mit Schwefelwasserstoffwasser schwarzfleckig wurden. (*Arch. der Pharm. XXXVI, p.* 157.)

---

* Niemand kann diese Unsitte unangenehmer fühlen, als die Redaction des Centralblattes, die sich, damit man ihr nicht den Vorwurf der Langsamkeit und Unvollständigkeit machen könne, genöthigt sieht, trotz aller Auswahl und Vorsicht, so manche Angabe zu publiciren, deren Widerruf kurz darauf folgt.
D. Red.

Digitized by Google

Anzeiger.

Die Gebühren für die Zeile oder deren Raum sind 2 Ngr. — Alle angezeigten Bücher sind durch **Leopold Voss** in **Leipzig** zu beziehen.

Bei **G. Franz** in **München** ist erschienen und durch alle Buchhandlungen zu beziehen:

Supplement

zu

Dr. Joseph Bened. Buchner's

homöopathischer Arzneibereitungslehre.

gr. 8. 3 Bogen. brosch. (8¾ Ngr. (7 gGr.) oder 30 kr.

(Das ganze Werk inclussive dieses Supplements kostes nun 2 Rthl. 27½ Ngr. (22 gGr.) oder 5 fl.)

Durch dieses Supplement ist diess Werk bis auf die neueste Zeit fortgeführt und kann daher den Herren Apothekern, welche sich mit Bereitung homöopathischer Arzneien befassen, die besten Dienste leisten. —

Es ist aber auch mittels königl. Ministerial-Rescripts vom 17. Nov. 1843 in Baiern den Herren Apothekern als Grundlage für das Verfahren bei Bereitung und Verabreichung der homöopathischen Arzneimittel, sowie als Norm bei Vornahme von Visitationen homöopathischen Apotheken und Dispensatorien zum Gebrauche vorgeschrieben worden.

Auf mehrseitig geäusserten Wunsch hat der Verleger das

Polytechnische Centralblatt

1r—8r Jahrgang, für 1835—1842. 16 Bände, mit zahlreichen Abbildungen, gr. 8.

vom Ladenpreise **32½** Rthl. auf **19** Rthl.

herabgesetzt, für welchen es zu liefern jede Buchhandlung in Stand gesetzt ist. — Der Vorrath der vollständigen Exemplare ist nur gering.

Bei **August Schmid** in **Jena** ist erschienen und durch alle Buchhandlungen zu beziehen:

Dietrich, Dr., D., Taschenbuch einer pharmaceutisch vegetabilischen Rohwaarenkunde für Aerzte, Apotheken und Droguisten. 1r Band. 3s Heft. 5½ Bogen. Text und 10 illum. Kupfertafeln. 8. geh. ¾ Thlr.

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Hirschfeld.**

Digitized by Google

Register des vierzehnten Jahrganges 1843.

I. Sach-Register.

(Die Ziffern zeigen die Seitenzahlen an.)

Abdampfapparate für Extracte von Derosne: an der Luft. 431, im Vacuo 805.
Abtritte, Desinfectionsmittel von Siret. 591.
Aceton: Versuche über gleichzeitige Einwirkung von Schwefel und Ammoniak auf — von Zeise. 619. Thakceton. 618. Akcethin. 620. Therythrin. 621. Melathin. 621. Elathin. 623.
Acide hyposulfurique bisulfuré. 93.
Acidum compositum Reitzii: Formeln. 31.
Ackerdoppen: Stenhouse über den Gerbstoff der — 228.
Acrolein: Untersuchungen über das — von Redtenbacher. 782.
Acrylharze. 789.
Acrylige Säure. 787.
Acryloxydhydrat = Acrolein. 782.
Acrylsäure; Bildung aus Acrolein, Eigensch., Zusammensetzungen u. Salze n. Redtenbacher. 785.
Adipinsäure, Zusammensetzung des Silbersalzes nach Laurent. 256.
Aepfelsäure; Darstellung aus den Blattstielen von *Rheum rhaponticum* nach Everitt. 891.
Aequivalente der einfachen Körper 1. — der häufigsten Körper nach Gerhardt. 131.
Aethal: Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf — nach Provostaye und Desains. 199.
Aether: Mitscherlich, über die Intoxication durch — 427. Darstellung und Eigenschaften des salpetersauren — n. Millon. 654. Einwirkung des Chlors auf kohlensauren und bernsteinsauren — nach Cahours. 669. Buttersaurer — nach Pelouze und Gélis. 520.
Aethogen und Aethonide, s. Borstickstoff und Borstickstoffmetalle.
Akcethin von Zeise 620.
Alaun, analytische Anwendung in Verbindung mit schwefligsaurem Ammoniak nach Berthier. 383.
Alaunerde: Trennung von Beryllerde und Magnesia, von Eisen, Mangan, Kobalt u. Nickel mittels schwefligsauren Ammoniaks, nach Berthier. 382.
Albumin: Hoffmann's Versuche über Umwandlung des — in Fibrin und Casein. 493. Versuche über das Verhalten des — zu Mineralsäuren von Hruschauer. 680. Mulder, über die Oxydation des — durch längeres Kochen. 867. Analysen von Dumas und Cahours. 52.
Albuminate des Kupferoxyds und der Alkalien n. Lassaigne. 29.
Albuminose v. Bouchardat. 61. ist = Proteinbioxyd n. Mulder. 871.

Digitized by Google

Alkalien, kohlensaure, Zersetzung durch grüne Pflanzentheile im Sonnenlichte n. Draper. 903.
Alkalimetrische Methode von Fresenius und Will. 801.
Alkaloide, optisches Verhalten ihrer Auflösungen, n. Bouchardat. 831.
Alkargen s. Kakodylsäure.
Alkohol: Mitscherlich, über die Intoxication durch — 426. Zur Unterscheidung des — von Holzgeist. 591.
Allotropische Zustände nach Berzelius. 601. Anm.
Ameiseneier, Analyse von John. 175.
Ameisensäure im Terpentinöl auch von Laurent beobachtet. 256; — im faulenden Kiefernreisig, nach Redtenbacher. 750.
Ammoniak: Will über angebliche — Bildung auf Kosten des atmosphär. Stickstoffs. 164. Verhalten des schwefligs. — zu Metalloxyden und Salzen und analytische Anwendung, nach Berthier. 378.
Ammoniakbrechweinstein; Krystallisation nach Buchner jun. u. von Kobell. 336.
Amyl: Gaultier de Claubry, über neue — Verbindungen aus Kartoffelfuselöl und Schwefelsäure. 48.
Anilin: Neue Beobachtungen über das Verhalten des — zu Jod und Chlorsäure nach Fritzsche. 9. ist = Kyanol. 705.
Anisöl ist dem Esdragonöl identisch. 143.
Anisol. 47.
Anthokirrin, eigenthümlicher Stoff der Linariablüthen, nach Riegel. 455.
Antimonoxyd: Bemerkungen von Durand über Darstellung des — 91. Liebig's Methode. 92.
Antimon. oxyd. album, Verfälschung mit Kreide n. Mialhe. 863.
Antimonsäure: neue Salzreihen derselben 143. Wackenroder, über die Salze der — mit Alkalien und Erden. 789.
Apiin, eigenthümliche Substanz der Petersilie, nach Braconnot. 956.
Apparate von Hare zu Darstellung der Erdenmetalle. 417. zu elektrischen Verbrennungen. 420. — zum Austrocknen organischer Substanzen v. Soubeiran. 421. — der preuss. wissenschaftlichen Deputation zu Ausführung der Marsh'schen Methode. 807. — zum Abdampfen, von Derosne. 431. 805. — zum Trocknen organ. Substanzen, von Soubeiran. 421.
Aqua chalybeata, von Bewley und Evans. 95.
Arnicae infusum: eigenthümliche Farbeveränderung durch *Magnesia carbon.* 174.
Arsenik: Aequiv. nach Graham. 159. *Liq. ferri oxyd. acet.* als Gegengift gegen — 175. Roder und Ricker, über Benutzung des Alkarsingeruchs zu Erkennung des — 478. Unterscheidung des — von Antimon, n. Dulk. 796. Gutachten der preuss. wissenschaftlichen Deputation über die Methode von Marsh. 807.
Arseniksäure, Verb. mit Stickstoffoxyd, nach Reinsch. 346.
Arsenikwasserstoffgas, Unterscheidung von Antimonwasserstoffgas nach Meissner. 438.
Asa foetida-Oel, Anal. von Stenhouse. 23.
Asche s. Pflanzenasche.
Aspirator: Einfache Abänderung des — von Mohr. 813.
Atomgewichte der einfachen Körper. 1.
Aventuringlas, Untersuchung von Schnedermann. 238.
Azocinnamylhydrür, Bildung, Eigenschaften und Zusammensetzung, von Laurent. 241.
Badeschwamm, Analyse von Posselt. 190.
Baldrianöl: Zusammensetzung nach Gerhardt. 145. Valerol. 146. Borneen. 147. Bildung von Campher aus — nach Rochleder. 55. n. Gerhardt. 150.
Baldriansäure s. Valeriansäure.
Balsam gegen Erfrierungen, von Lejeune. 256.

Digitized by Google

Barytsalze: Verh. zu antimonsaurem Kali nach Wackenroder. 793. — Saurer schwefels. — n. Berzelius. 671.
Baryum: Apparat zu Darstellung des — von Hare. 417.
Bdellium: Abstammung nach Perrotet. 88.
Beeren, persische: Farbstoffe nach Kane, Chrysorhamnin und Xanthorhamnin. 551.
Benzidam ist = Kyanol. 705.
Benzimid, Bemerkungen von Laurent über — 242.
Benzoë: Benzoësäuregehalt der — von Siam n. Wackenroder. 336. Analyse des Harzes von Schrötter. 614.
Benzoësäure: Darstellung der sublimirten — nach Gauger. 14. — in der *Rad. Inulae.* 15. Laurent, über rectanguläres — Hydrür. 242.
Benzyl: Laurent, über die Einwirkung des Ammoniaks auf — und deren Producte. 243.
Berberin: Solly, über das — der indischen Berberisarten. 158.
Berlinerblau: Vorschläge von Jacquemyns zu Gewinnung des — als Nebenproduct. 446.
Bernstein: Analyse von Schrötter. 613. Producte der trocknen Destillation n. Pelletier und Walter: Bernsteincampher. 908. Succisteren. 909. Chrysen und Idrialin. 909. Brandöl. 910.
Bernsteinäther: Zersetzung durch Chlor n. Cahours. 669.
Bernsteinsäure: Analytische Untersuchungen über die Salze der — von Döpping. 881. 897.
Beryllerde: Berichtigung einer frühern Angabe. 304. Damour, über die Constitution der — 783. Trennung von Eisenoxyd n. Scheerer. 208.
Bezoare: Heumann, über Lithofellinsäure in den — 111. Guibourt, über die verschiedenen Arten der — und ihre Zusammensetzung. 700.
Bibromisatinschwefligsaure Salze n. Laurent. 260.
Bichlorisatinschwefligsaure Salze n. Laurent. 260.
Bier: Fettgehalt n. Vogel. 607.
Bilifellinsäure, Eigenschaften n. Berzelius. 302. 317. = Gallensäure von Liebig. 665.
Bilifulvin; Eigenschaften n. Berzelius. 323.
Bilin: Eigenschaften n. Berzelius. 284. = saures gallensaures Natron n. Liebig. 667.
Biliverdin; Eigensch. n. Berzelius. 322.
Bimsstein: Contactwirkungen des — n. Millon und Reiset. 526.
Birkenöl: Sobrero über die Zusammensetzung des — und sein Verhalten zu Salpetersäure. 48. spec. Gew. des Dampfes. 687.
Birkenrinde: Gerbstoff derselben n. Stenhouse. 852.
Bismuthum nitricum praecip.: Meurer über arsenikhaltiges. 303. — Freundt über Bildung und Zusammensetzung des — 952.
Bittermandelöl: Laurent über die Producte der Behandlung des — mit Chlor, rauchender Schwefels., Blausäure und Kali. 242.
Blasenstein: Anal. eines — von Wurzer. 15. Desgl. von Rabenhorst. 303.
Blausäure: Bildet sich bei Behandlung vieler Harze und Oele mit Salpetersäure n. Sobrero. 46.
Blei: Vorkommen gediegnen — in Irland n. Austin. 432. Trennung von Phosphors. und Arseniks. n. Berthier. 383.
Bleiäthonid. 733.
Bleihyperoxyd: Verbindung mit Alkalien n. Frémy. 79.
Bleioxyd: Verh. zu Alkalien n. Frémy. 79. Isomerische Modificationen, n. Calvert. 574. Basisch essigs. —, Darstellung in Kupfergefässen, n. Deschamps. 911. phosphorsaures —, Anal. v. Winckler. 574.
Bleiweiss: Untersuchung zweier Sorten —, v. Link. 655.
Blut: Anal. eines sehr fettreichen — v. Rösch. 63. Anal. des Menstrual — v. Vogel. 95. Kernsubstanz der — körperchen. 95. Gallenfarbstoff im gesunden — 95. Analyse des — verschiedener Hausthiere v. Nasse. 137. — der Schafe mit trockner Fäule. 139. — rotziger Pferde. 140. Versuche

über die Farbe des — von Scheerer. 423. Untersuchungen über das gesunde und kranke — der Haussäugethiere, v. Andral, Gavarret und Delafond. 506. enthält keine milchs. Salze, n. Enderlin. 524. Analyse des Rinder — v. Baumhauer. 709. Mulder, über Proteinoxyde im — 865.
Blutegel: Beförderung des Ansaugens n. Reim. 528.
Blutlaugensalz s. Kaliumeisencyanür.
Borfluorwasserstoffsäure: Constitution n. Berzelius. 337.
Borneen und Borneol, fester und flüssiger Borneocampher, Entstehung des Baldrianöls und Eigenschaften n. Gerhardt. 147.
Borsäure: Balmain, über die Producte der Schmelzung der — mit Cyankalium. 244.
Borstickstoff (Aethogen), Balmain, über Bildung des — in Verbindung mit Kalium und anderen Metallen. 244. isolirte Darstellung. 731. nähere Untersuchung der Verb. mit Kalium, Zink, Blei und Silber. 732.
Braunkohle: Schrötter, über die fossilen Harze der — von Hart und Redwitz. 609. Hermann, über den Humus der — 21.
Braunstein, neue Probe von Fresenius u. Will. 804.
Brechweinstein: Stein, über Einwirkung des Jods auf — 743. Constitution des — 747. Ammoniak — 336.
Brodgährung: Thomson über — und Stickstoffgehalt des Brodes. 889.
Brom: zersetzt Wasserdämpfe n. Bourson. 30.
Bromdraconesinsäure. 42.
Brommethyl: Bildung, Analyse, Eigenschaften, n. Bunsen. 471.
Bromsalicylsäure. 169.
Bromwasserstoffsäure; Bineau über die Hydrate der — 387.
Brucin: Verhalten zu Salpetersäure n. Gerhardt. 157.
Bryoniastärkmehl n. Riegel. 428.
Buttersäure: Pelouze und Gélis über die Bildung der — bei Gährung des Zuckers. 519. Aetherverbindungen. 520. Bildet sich bei trockner Destillation des Tabaks n. Zeise. 638. Ist im Leberthrane enthalten, n. de Jongh. 696. Bildet sich bei Gährung von Samen unter Wasser, nach Erdmann u. Marchand. 719. Bildet sich beim Faulen des Fibrins; n. Wurz. 947.

Calcium: Apparat zu Darstellung des — v. Hare. 417. Bestimmung des Atomgewichts n. Berzelius. 678.
Calomel: Schafhäutl über Bildung von — aus Kochsalz, schwefelsaurem Eisenoxyd u. Chlornatrium. 113. Zersetzung durch Blausäure n. Mialhe. 830.
Camellia japonica, enthält kein Thein, n. Stenhouse. 391.
Campher: Pelouze über den Borneo — von *Dryobalanops Camphora* 148. Gerhardt über Borneo — und Campheröl und ihre Umwandlung in gewöhnl. — 147. Bildung des — aus äther. Oelen durch Salpetersäure. 150. Rochleder über die Bildung von — aus Baldrianöl u. Salbeiöl. 55. — schwefelsäure: Walter über die — 624.
Camphoramid Bildung n. Laurent. 243.
Campherbromür: Darstellung, Eigensch. und Analyse, n. Laurent. 281.
Canella alba: Bestandtheile, besonders äther. Oel, nach Meyer und von Reiche. 735.
Canthariden: Poumet über die Entdeckung der Vergiftung mit — 94.
Caoutchouc als Mittel gegen Zahnschmerzen, von Rolffs. 911.
Casein: analytische Untersuchungen über — von Dumas u. Cahours. 52. — ist wesentlich Albuminose. 62. Rochleder über Darstellung und Eigensch. des reinen — und seine Verb. mit Alkalien. 353. Vergl. auch Albumin und Milch.
Castoreum: Benzoësäuregehalt, n. Riegel. 477. Unterschied des amerik. und sibir. — n. Guibourt. 703.
Catechu: Stenhouse, über die adstringirenden Substanzen des — 229.
Cer: Trennung von Didym nach Bonaparte. 719. Mosander, über Dar-

Digitized by Google

stellung von reinem — oxyd und — oxydulsalzen. 771. Hermann über — oxyd und — oxydul und deren vorzüglichste Salze. 853.
Cerin aus der Korkrinde n. Döpping. 357.
Cerinsäure, Bildung aus Cerin, Eigensch. und Zusammensetzung n. Döpping. 358.
Chinasäure: Destillationsproducte n. Wöhler. 361.
Chinawurzel, Analyse v. Reinsch. 926.
Chinin: Calvert über Darstellung des — 105. Unterschiede von Cinchonin. 107. Analyse des — und Verhalten zu Aetzkali (Chinolein) n. Gerhardt. 152. 154. Darstellung des salzs. — n. Pagani. 767. Anwendung des schwefels. — in Pillen nach Mialhe. 863. Darstellung des valerians. — n. Bonaparte. 951. n. Peretti. 952. Eigensch. des valerians. — 951. Amorphismus des valerians. — u. einiger anderer Salze. 952. Darstellung des ameisens. und pikrinsalpeters. — 959.
Chinolein: Bildung durch Behandlung von Alkaloiden mit Aetzkali n. Gerhardt. 154. Darstellung aus Cinchonin. 155. Eigenschaften und Zusammensetzung. 156. Platinchloridverbindung. 157.
Chinovasäure: Darstellung, Eigensch. und Zusammensetzung n. Schnedermann. 279. Bleisalz. 280.
Chinoyl als Destillationsproduct der Chinasäure, v. Wöhler. 361.
Chlor: Atomgew. und Aequiv. 2. Atomgewichtsbestimmung n. Marignac. 57. Entwicklung von — aus Kochsalz u. schwefels. Eisenoxyd n. Schafhäutl. 113. Auflöslichkeit des — in Wasser, n. Pelouze. 143. Millon über eine neue Säure des — 73. Millon über die Säuren des — 392.
Chloranil: Bildung des Anilin n. Fritzsche. 10. Aehnlichkeit mit dem Chlorchinoyl. 911.
Chlorcalcium wird durch Quecksilberoxyd zersetzt n. Hochstetter. 250.
Chlorchinoyl: Aehnlichkeit mit dem Chloranil. 911.
Chlorchlorsäure Millon's; Bildung und Zusammensetzung. 396. Zersetzung durch Licht. 403.
Chlordraconesinsäure. 41.
Chlordraconyl. 43.
Chlorige Säure Millon's; Entdeckung und erste Notizen. 73. Ausführlicheres. 397. Salze. 397. Zersetzung durch Licht. 402.
Chlorisatin; Verbindung mit Basen n. Laurent. 282.
Chlorisatinschwefligsaure Salze n. Laurent. 259.
Chlorkalk, bestes Reagens auf Cinchonin. 107.
Chlormethylgas, Bildung, Eigenschaften u. Zusammensetzung nach Bunsen. 471.
Chlorophyll: Wirkungslosigkeit des — aus narkotischen Pflanzen n. Jahn. 448.
Chlorsäure: Millon, über die Zersetzung der — und ihrer Salze durch Schwefels. und Salpeters. 395. Zersetzung der — durch Hitze. 403.
Chlorüberchlorsäure v. Millon, Bildung und Zusammensetzung. 403.
Chlorwasser: Prüfung auf Salzsäure nach Herzog und Wackenroder. 271. Bereitung n. Oenicke. 352.
Chlorwasserstoffsäure, Hydrate n. Bineau. 386.
Chlorzink, basisches, Analyse von Graeger. 511.
Cholansäure, Eigensch. n. Berzelius. 328.
Cholinsäure, Eigensch. n. Berzelius. 318.
Cholsäure, Eigensch. nach Berzelius. 325.
Chondrin: Schröder, über die eigentliche Zusammensetzung des — 207.
Chrom: Trennung von Eisen n. Berthier. 383. Neue Säure des — nach Barreswil. 718.
— chlorid: Moberg, über die Modificationen des — und sein Verhalten in der Hitze. 728.
— oxyd-Kali, oxalsaures, rothes und schwarzes n. Croft. 248.
— oxyd, schwefels.; Modificationen u. Doppelsalze n. Schrötter. 724.
— säure: Darstellung und Verbindung mit Schwefelsäure n. Schrötter. 684.

Digitized by Google

Chrysanilsäure: Fritzsche, über Zersetzung der — durch Ammoniak, salpetersaures Silber u. Säuren. 8.
Chrysorhamnin; Darstellung aus den pers. Beeren, Eigensch. und Zusammensetzung n. Kane. 551.
Cicutin: Ville, über Darstellung des — und Anwendung des schwefels. — 925.
Cinchonin: Darstellung n. Calvert. 105. Unterschiede von Chinin. 107. Analyse von Gerhardt. 153. Verhalten zu Aetzkali. 154. Darstellung des Chinoleins daraus. 155.
Citronensaft: Preisselbeerensaft als Surrogat dafür. 30.
Citronensäure: Heldt, über die Zusammensetzuug der Salze der — 820. 833.
Coca, Martius über die — der Brasilier. 11.
Codein, Anal. von Gerhardt. 153. Verhalten zu Aetzkali. 155.
Collyrium Lugsor von Quadri. 272.
Concretionen im Pfortadersysteme, untersucht von Devay. 527.
Contactwirkungen: Millon u. Reiset, neue Beobachtungen über — des Platins, der Kohlen u. des Bimssteins. 525. Mitscherlich über — 593.
Convallaria multiflora; Untersuchung von Kraut, Stengeln u. Wurzeln, n. Walz. 413. Asparagin u. bitterkratzender Stoff. 416.
Copaivabalsam: Bell über in England übliche Anwendungsarten des —, *soluble copaiva* und Copaivaharz. 921.
Copal: Unters. von Filhol über den indischen — und seine Harze. 81. Perrotet über den — Baum. 88.
Cossein von St. Martin. 879.
Coumarin: analytische Untersuchung von Delalande. 121. — säure. 121. Nitrocoumarin. 122. Verbindung mit Chlorantimon. 123.
Cremor taraxaci. 831.
Crocus Martis aperitivus, Mialhe, über Darstellung des — 862.
Crotonölpflaster von Chomel. 31.
Crystalli tartari, kupferhaltige, n. Walz. 592.
Cyan: Jacquemyns über Bildung des — in Gasanstalten und bei der Knochenverkohlung, und Benutzung der ammoniakalischen Producte auf — Verbindungen. 446. Redtenbacher über — Verbindungen aus Hohöfen. 751. Neue Darstellungsart des — n. Kemp. 895.
Cyancalcium: Resultate der elektrischen Verbrennung n. Hare. 420.
Cyaneisen, weisses, Verhalten zu Hyperoxyden, Chromsäure und Eisenoxydsalzen, n. Schönbein. 939.
Cyaneisenkalium s. Kaliumeisencyanür und Kaliumeisencyanid.
Cyaneisenkupferkalium n. Winckler. 510.
Cyankalium: Löst Gold, Silber u. Kupfer auf n. Bagration. 895.
Cyanoil v. Rossignon. 46.
Cyanoxysulfid: Verhalten und Zusammensetzung n. Völckel. 99. 101.
Cyansäure: Wöhler, über eine neue Verbindung der — mit Chlorwasserstoffsäure. 350.

Dammarharz, Anal. von Schrötter. 613. Untersuchung v. Thomson. 682. Dammarsäure. 683. Dammaran. 683. Dammaron 684. Dammarol. 684.
Decoctum Zittmanni: Versuche über den Quecksilbergehalt n. Riegel. 481. Bemerkungen über Darstellung und Quecksilbergehalt des — v. Martius. 827. — in Pillenform n. Herschmann. 95.
Didym: Vorläufige Notiz. 14. Trennung von Cer nach Bonaparte. 719. Mosander, über Darstellung und Eigensch. des — oxyds und seiner Salze. 772.
Diospyros virginiana: adstringirende Wirkung der halbreifen Früchte n. Mettauer. 207.
Disacryl und Disacrylharz n. Redtenbacher. 788.
Disserneston gummiferum, Mutterpflanze des Ammoniakgummis. 237.

Digitized by Google

Dithionsäuren. 919.
Dividivi, Gerbstoff der — n. Stenhouse. 228.
Draconsäure: Darstellung aus Esdragonöl, Eigensch. u. Zusammensetzung n. Laurent. 36. ist = Anissäure. 47. Verhalten der — zu Chlor. 41. und zu Brom 42.
Draconylchlorür. 43.
Dschilte s. Masopin.
Dünger: Weitere Analysen von — arten n. Payen u. Boussingault. 437.

Eichenrinde: Stenhouse, über den Gerbstoff der — 228.
Eisenjodür: Zweckmässigste Anwendungsform n. C. Hoffmann. 448.
Eisenoxyd: Löslichkeit in Kalihydrat n. Chodnew. 299. Reduction der — salze durch Metalle, Phosphor und viele organische Substanzen nach Schönbein. 935. Oxalsäure verhindert die Reduction. 936. Reduction des essigs. — durch schweflige Säure n. Vogel. 677. Mowbray über citronens. — Ammoniak. 799. Winckler, über die Zusammensetzung des phosphorsauren — 495.
Eisenoxydul: Darstellung des citronens. — n. Oberlin. 477. Darstellung des milchs. — n. Roder. 478 Anwendung des — Hydrats als eudiometrische Substanz nach Dupasquier. 957. Oxydation der — salze durch Hyperoxyde n. Schönbein. 938.
Eisensäure: Darstellung n. Frémy und nach Poggendorff 47. Wakkenroder, über Darstellung und Eigensch. der — 180. Bildung bei Bereitung des Jodkaliums n. Walz. 496. Rose über Darstellung, Eigensch. und Zusammensetzung der — 555 Smith über Darstellung und Zusammensetzung der — 886.
Eisenwasser: Artus über Darstellung eines — zu Bädern. 255. 264.
Eisenwasserstoff: Bildung und Eigenschaften n. Dupasquier. 176.
Eiweiss: analytische Untersuchung des — n. Dumas u. Cahours. 52. besteht aus Albuminose. 61.
Elaiometer, v. Gobley. 893.
Elathin v. Zeise. 623.
Elemi, Anal. n. Schrötter. 613.
Emplastrum adhaesivum: Darstellung n. Gauger. 573. — *St. Andreae* n. Boldt. 31.
Entzündungshaut enthält Proteinoxyde n. Mulder. 866.
Epidermose v. Bouchardat 60. = Proteinbioxyd n. Mulder. 871.
Erbium: Mosander über das — oxyd. 774.
Erlenrinde: Gerbstoff der — n. Stenhouse. 852.
Ervalenta. 815.
Erythroxylon Coca, Mutterpflanze der brasilischen Cocablätter. 11.
Esdragonöl: Zusammensetzung n. Laurent. 35. Einwirkung der Salpetersäure. 36. Einwirkung des Chlors. 43. ist = Anisöl. 143.
Essig: Artus über Prüfung des — auf span. Pfeffer, Seidelbast und Bertramswurzel. 265. Ueber kupferhaltigen — v. Meurer. 927.
Essigmutter: Analyt. Untersuchung über die — und deren Bildung von Mulder. 548.
Essigsäure; Darstellung nach v. Helm. 30. Verb. mit Stickstoffoxyd nach Reinsch. 347.
Eucalyptuszucker aus van Diemensland, untersucht von Johnston. 159.
Eudiometrie; neue Methode mit Eisenoxydulhydrat v. Dupasquier. 957.
Euphorbia maculata; nordamerik. Heilmittel, wirksame Bestandtheile n. Zollikofer. 207.
Euphorbiasäure aus der *E. cyparissias* n. Riegel. 441.
Extracte: Meurer, über den Werth der pneumatischen — 405. Baldenin's Beobachtungen über die Bentley'schen — 462. Abdampfapparate v. Derosne zu Bereitung der — an der Luft 431, und im Vacuo 805.
Extr. cardui bened.: Untersuchung des sich bei Bereitung desselben bildenden Absatzes n. Geiseler. 335.

Digitized by Google

Extr. Chinae frigide paratum; Darstellung n. Oenicke. 352. Alkaloidgehalt n. Winckler. 448.
Extracta narcotica cum Saccharo n. Gauger. 540.
Extr. Sennae liquidum n. Christison. 815.
Extr. Tamarindorum statt der Tamarinden n. Gauger. 46.

Faserstoff s. Fibrin.
Fäulniss des Holzes, Vorgang n. Hermann. 17.
Fellansäure, Eigenschaften n. Berzelius. 327.
Fellinsäure, Eigenschaften n. Berzelius. 287. 300.
Fermentole aus *Millefolium*, *Echium vulgare*, und *Urtica urens* n. Bley. 14.
Fett: Lehmann über die Rolle des — in der thierischen Oekonomie, besonders bei der Verdauung. 123. Derselbe über die Rolle des — bei der Milchgährung. 200. Liebig über die Bildung des — im Thierkörper. 193. Untersuchungen von Dumas, Boussingault u. Payen über die — bildung bei Thieren. 625. Fettgehalt der Futterarten. 627. Vers. über den Buttergehalt der Milch im Besondern. 628. Playfair, über den Buttergehalt der Milch. 874. Liebig's erste Entgegnung. 940. Bemerkung von Magendie über Fettbildung bei Pferden. 940. Payen's Berichtigung. 940. Magendie's Entgegnung. 941. Bemerkungen von Dumas. 941. Payen's Versuchsresultate an Pferden. 941. Neue Untersuchungen über den Fettgehalt des Heus. 941. Zweite Entgegnung Liebig's. 942. Dumas und Lewy, über die Verseifbarkeit des Wachses. 942. Dumas und Milne Edward's über die Wachsbildung durch die Bienen. 945. Bemerkungen von Payen über Mästung. 946. Schlussbemerkungen von Milne Edward's. 946. Liebig's Brief an Milne Edward's. 947. Erklärung des Letzeren. 947. Letzte Entgegnungen von Liebig. 947. Erfahrungen von Demesmay über die Mästung mit Melasse. 949.
Fettsäure: Uebersicht der Formeln von Dumas. 47.
Fibrin: Analysen von Dumas und Cahours. 51. Soll von Eiweiss verschieden sein. 60. Entgegnung von Mulder. 60. Blut — soll Leim, Epidermose und Albuminose enthalten n. Bouchardat. 61. enthält oft Proteinoxyde n. Mulder und oxydirt sich durch längeres Kochen. 867. Zimmermann's Versuche über die Löslichkeit des — in vielen Salzen. 614. giebt beim Faulen Buttersäure und Ammoniak n. Wurz. 947.
Fichtelit. 611.
Fichtenharz, Anal. v. Schrötter. 613.
Flaschen, verbesserte Verpichungsmethode. 878.
Flugbrand besteht aus Humus n. Lucas. 30.
Fluor: Bestimmung des — v. Wöhler. 66.
Fluorborsäure, Constitution und Verhalten zu Wasser, nach Berzelius. 337.
Flusssäure, Verb. mit Stickstoffoxyd n. Reinsch. 915.
Frostbalsam von Lejeune. 256.
Frostbeulenseife n. Häuseler. 477.
Fucus amylaceus; Bestandtheile nach Wonneberg und Kreyssig. 252. Desgl. n. Bley und Riegel. 409.
Fuselöl der Runkelrüben ist = Getreide — 47. Mulder, über die Margarinsäure im Getreide — 223. Producte der Einwirkung von Schwefels. auf Kartoffel — n. Gaultier de Claubry. 48.

Gaduin, eigenthümliche Substanz des Leberthrans in zwei Modificationen, n. de Jongh. 694.
Gährung; Mitscherlich über die — 593.
Galaktoskop von Donné. 655.
Galle: Kemp, üb. die Natur der — u. die — säure. 135. De Jongh, üb. die Bestandtheile der — im Leberthran. 693. Berzelius, über die Analyse der —. 268 ff. Frische Galle. 269. 278. 289. Analyse mit Schwefelsäure. 291. Analyse mit essigsaurem Blei. 293. Eingedickte — 305. Alte — 306. Alte alkoholische — lösung. 309. Eigenschaften der Hauptbestand-

Digitized by Google

theile der — n. Berzelius: Bilin. 284. Fellinsäure. 287. 300. Bilifellinsäure. 302. 317. Cholinsäure. 318. Biliverdin. 322. Bilifulvin. 323. Gallenschleim. 325. Cholsäure. 325. Fellansäure. 327. Cholansäure. 328. Liebig, über die Constitution der —. 662. Analyse mit Bleizucker. 663. Elementaranalyse. 663.

Gallensäure: n. Kemp 135, n. Liebig, Darstellung, Eigenschaften, Analyse, 664. Natronsalz = Bilin. 667.

Gallenschleim, Eigenschaften n. Berzelius. 325.

Gallenstein: Analyse eines — von Girardin. 126.

Gallertkapseln, Anfertigung n. Steege. 812.

Gallussäure: Stenhouse über das natürliche Vorkommen der — in adstringirenden Pflanzen. 225.

Gasbehälter und — messer von Mohr. 817.

Gase: einfache Abänderung des Gaylussac'schen Instruments zu Bestimmung des Drucks gemischter — von Mohr. 814.

Gaultheria procumbens, äth. Oel derselben = salicyligsaures Methyloxyd; Unters. von Cahours. 698, von Proctier. 699.

Gerbstoff: Unterschied des eisengrünenden und eisenbläuenden — n. Cavallius, 416. Unters. von Stenhouse über die verschiedenen Arten des —: — des Sumachs 225, der Ackerdoppen 228, der Eichenrinde 228, der Dividivi 228, des Kino 229, des Catechu 229, des Thees 849, der Myrobalanen 850, der *Rad. Bistortae* 851, der *Sem. Anacardii* 851, der Granatrinde 852, der Lerchenbaumrinde 852, der Erlenrinde, Birkenrinde und Tormentillwurzel 852. Allg. Schluss. 852.

Glas: Untersuchung eines krystallinischen — von Kersten. 572. Zerstörung des — durch Königswasser n. Juch. 702. Zerstörung durch conc. Säuren und Aetznatron n. Wackenroder. 927.

Globuli martiales: Bereitung nicht rissig werdender — von Sklepinski. 95.

Glycerin: Verhalten zu Platinschwarz (Glycerylsäure) n. Döbereiner. 463. Producte der trocknen Destilation n. Redtenbacher. 781. Acrolein oder Acryloxydhydrat. 782. Wahrscheinliche Natur des Glycerins. 783. Acrylsäure. 785. Salze derselben 786. Hydrat derselben 787. Acrylige Säure. 787. Ameisensäure u. Essigsäure. 787. Disacryl und Disacrylharz. 788. Acrylharze. 789.

Glycyrrhizin: Darstellung und Zusammensetzung des reinen — und seine Verbindung mit Schwefelsäure, von Vogel. 103.

Gold: Scheidung von Kupfer und Platin n. Berthier. 383. Löslichkeit in Cyankalium und Cyaneisenkalium n. Bagration. 895.

Goldschwefel: Artus, über Darstellung des —. 287.

Granatrinde: adstringirende Substanzen der — von Stenhouse. 852.

Gratiola officinalis, Verwechselung mit *Veronica scutellata* n. Rabenhorst. 175.

Guajakharz: Zerlegung in drei Harze und Benzoësäure n. Jahn. 314.

Guajaksäure Thierrys ist nichts als unreine Benzoësäure, n. Jahn. 309.

Guano: Untersuchung eines rothen — von Bartels. 124. Desgl. eines weissen — von Fritzsche. 125. 132.

Gummi Ammoniacum, neue Mutterpflanze n. d'Aucher Eloy. 237.

Gummigutt.: chemische Untersuchung der Harze des — von Büchner. 229. Farbstoff. 234. Gummi. 235. Quantitative Analyse zweier Sorten. 236.

Haare; v. Laer, über die chemische Zusammensetzung der Haare. 183. Ursache der Färbung. 186.

Hämostatin von Neljubin, Formel. 541.

Harn: Lehmann, über die Zusammensetzung des — bei rein animalischer Kost. 117. Bei vegetabilischer Kost. 118. Bei stickstofffreier Kost. 120. Beobachtung eines grünen —. 240. Luftentwickelung in der — blase. 304. — im Typhus n. Aldridge. 319. Bird, über das spec. Gewicht des Morgen- und Abend —. 320. Becquerel, über den Gehalt des — an Harnstoff und Harnsäure in Krankheiten. 320. Beobachtungen über das

Digitized by Google

spec. Gewicht des — im gesunden und kranken Zustande von Simon. 330. Bemerkungen über die Gährung des — von Jacquemart. 454.
Harnsäure, ist löslich in Milchsäure nach Challier. 830.
Harnstein: Analyse eines — v. Wurzer. 15. Desgl. v. Rabenhorst. 303.
Hartin, fossiles Harz, anal. von Schrötter. 610.
Hartit, fossiles Harz, anal. von Schrötter. 609.
Harze: Untersuchungen von Schötter über fossile —: Hartit. 609. Hartin. 610. Amorphe — der Braunkohle. 610. — von Redwitz. 611. Retinit. 612. Vergleichende Analysen des Bernsteins, der Benzoë, des Dammarharzes, des Elemi, Mastix und des Fichtenharzes. 613.
Hefe: Darstellung künstlicher — n. Fownes. 192. Mitscherlich, über die Natur der — 593.
Heu: Fettgehalt nach Poinsot, Schmersahl und Berlioz. 941.
Hippursäure im normalen Menschenharn n. Liebig. 949.
Holz: Hermann, über den Vorgang beim Modern und Faulen des — 17.
Holzäther s. Methyloxyd.
Holzgeist: Zur Unterscheidung von — und Alkohol. 591.
Humus: Hermann's weitere Untersuchungen über —, insbesondere die Bildung aus Holz. 17. Torfhumus und Braunkohlenhumus. 21. Flugbrand ist Humus n. Lucas. 30.
Hydranzothin von Zeise. 608.
Hymenaea verrucosa, Mutterpflanze des Copals n. Perrotet. 88.

Jalappenharz: Herberger, über ein farbloses — des Handels. 495.
Ilex aquifolium: Blätter enthalten kein Thein n. Stenhouse. 391.
Imabenzil, Bildung, Zusammensetzung und Eigenschaften n. Laurent. 243.
Impatiens noli tangere, Anal. der Blätter von Müller. 368.
Indigblau: Neue Darstellungsmethode im kryst. Zustande n. Fritzsche durch Reduction mittels Traubenzucker und Natron. 4. Sublimirung des — n. Taylor. 158.
Indigreihe: neue Verbindungen der — n. Laurent. 257. Isatoschweflige Säure und Salze. 257. Chlorisatinschweflige Säure. 259. Bichlorisatinschweflige Säure und bibromisatinschweflige Säure. 260. Sulfisatanige Säure. 260. Isatan. 261. Isatinsalze und Chlorisatinsalze. 262.
Institut, physiologisches, in Göttingen. 14.
Inulin: Croockewit, über die versch. Modificationen des — 215.
Jodantimon., basisches, Bildung bei Einwirkung von Jod auf Brechweinstein n. Stein. 743.
Jodarsen: Soubeiran und Donovan, über die Verbindung des — mit Jodquecksilber. 12. Wackenroder, über das —. 21.
Jodkalium: Wackenroder, über Nachweisung des — in kleinen Mengen. 478. Darstellung des — nach Barbet Lartigue. 553. Neue Darstellungsmethode von Freundt. 845.
Jodsäure, Darstellung nach Bourson. 30. Kritik aller Darstellungsmethoden v. Herberger. 441.
Jodsolanin: Baumann, über das — 748.
Jodwasser, kohlensäurehaltiges, n. Mialhe. 432.
Jodwasserstoffsäure, Hydrate n. Bineau. 387.
Johannisbrod: Analyse der Schalen und Kerne n. Reinsch. 590.
Isatan; Bildung aus Sulfesatyd, Eigenschaft und Zusammensetzung n. Laurent. 261.
Isatin: Verbindungen mit Basen n. Laurent. 262.
Isatoschwefligsaure Salze n. Laurent. 257.

Kadmiumoxyd: unterschwefelsaures —Ammoniak n. Rammelsberg. 214.
Käsestoff s. Casein.
Kaffee: Theingehalt nach Stenhouse. 390.
Kakodylreihe: weitere Untersuchungen über die — von Bunsen. 455. Kakodylsäure: Bildung, 456; Analyse, 457; Eigenschaften, 457; Salze. 458; neutr. Silbersalz, 458; saures, 458; verbunden mit salpetersaurem

Digitized by Google

Silber. 459. Neutr. Quecksilbersalz. 459. Kupferoxydsalz mit Kupferchlorid. 460. Kakodylsulfid, Bildung. 460. Zusammensetzung. 465. Sulfokakodylate: von Gold, 466; von Kupfer, 467; von Wismuth, 467; von Blei, 468; von Antimon, 468. Kakodylsuperchlorid. 469. Basisches. 469. Eigenthüml. Zersetzung. 480. Verb. mit Quecksilberoxyd. 473. Kakodylsuperbromid, basisches. 473. Kakodylsuperfluorid, basisches. 475. Uebersicht aller bekannten Kakodylverbindungen. 476.

Kali, antimonsaures: Verhalten zu den Salzen der Alkalien und Erden n. Wackenroder. 789. Arsenigsaures, krystall. n. Riegel. 477. Chlorsaures, Zersetzung durch Schwefelsäure und Salpetersäure n. Millon. 395. Zersetzung durch Hitze. 403. Chromsaures, Verbindung mit schwefels. — und salpeters. — n. Reinsch. 282. Doppelkohlensaures: freiwillige Bildung in Aetzlauge. 496. Zersetzung durch grüne Pflanzentheile im Lichte. 903. Essigsaures, Entfärbung n. Oenicke. 351. Kohlensaures, Zersetzung durch Pflanzentheile im Lichte n. Draper. 903. überchlorsaures, Zersetzung durch Hitze, n. Millon. 403. unterschwefligs., Darstellung mittels chroms. Kalis n. Döpping. 653. weinsteinsaures, Verbindung seiner Darstellung mit der des doppelkohlens. Natrons n. Uterhank. 362.

Kalium: Atomgew. und Aequiv. 3. Atomgew. n. Marignac. 57.

Kaliumaethonid, 732.

Kaliumeisencyanid: Reduction durch Eisen und andere Metalle, Metallsalze, Phosphor, Wasserstoff, viele organische Körper etc. nach Schönbein. 929. Anwendung zu Entdeckung der salpetrigen und schwefligen Säure. 934. Neue Darstellungsart des — 938.

Kaliumeisencyonür: Oxydation durch Sauerstoff in *statu nascenti* und Hyperoxyde nach Schönbein. 937. löst Gold, Silber und Kupfer auf, nach Bagration. 895.

Kalk: Barreswil über wasserhaltigen kohlensauren —. 734. Doppeltschwefels. — n. Berzelius. 671. Verhalten der — salze zu antimons. Kali nach Wackenroder. 794.

Kampher siehe Campher.

Kartoffelfuselöl siehe Fuselöl.

Kauharz: Berlin, über das — der norrländer Bauern. 14.

Kieselerde: Balmain, über die Producte der Schmelzung von — mit Cyankalium. 247. — Angebliche Verbindung von — mit Kohle n. Prater. 271.

Kiestein: Kane und Griffith, über das — 111.

Kino enthält keine Gallussäure, aber einen eigenen Gerbstoff n. Stenhouse. 229.

Kleber: Anal. von Dumas & Cahours. 52. besteht wesentlich aus Albuminose n. Bouchardat. 61.

Knochen: Analyse normaler Menschenknochen von Marchand. 65. Verh. der organischen und unorganischen Substanzen in verschiedenen Menschenknochen nach dem Alter n. Rees und Frerichs. 66. Versuch von Frerichs über die Vertheilung der unorganischen Substanz im Knochen, 67. Untersuchungen fossiler Knochen n. Marchand. 68, n. Bischoff. 69. Osteomalacische Knochen n. Bogner. 69 und Marchand. 69. Untersuchung arthritischer Knochen n. Marchand. 70. Untersuchung verschiedener Knochen von kranken Menschen, Säufern u. s. w. v. Nasse. 70. Vergl. Anal. von Knorpel und Knochen. 73. Analysen verschiedener — von Menschen und Thieren von Bibra. 513.

Knorpel: vergleichende Analysen der Rippen — und Knochen von Nasse. 73.

Kobaltoxyd: unterschwefelsaures — Ammoniak n. Rammelsberg. 214.

Könlit. 611.

Kohle: über die Contactwirkungen der — n. Millon und Reiset. 526.

Kohlenoxydgas, spec. Gewicht n. Wrede. 400.

Kohlensäure: wahres Aequiv. n. Gerhardt. 131. Spec. Gewicht n. Wrede. 400. Versuche über die Quantität der von einem Menschen ausgeathmeten

Digitized by Google

— 753 ff. Andral & Gavarret, Methode, 754, Resultate, 760. Scharling, Methode, 755, Resultate, 762. Brunner & Valentin, Methoden, 757, Resultate, 765. Draper, über die Zersetzung der — durch grüne Pflanzentheile im Lichte. 903.
Kohlensäureäther, Zersetzung durch Chlor n. Cahours. 669.
Kohlenstoff: Atomgewicht n. verschiedenen Autoren. 3.
Kohlenwasserstoffe: Laurent's Nomenclatur der — und ihrer Verbindungen. 294.
Kork: Untersuchung des — v. Döpping. 356 ff. Korkwachs oder Cerin. 357. Korkstoff oder Suberin. 358. Cerinsäure. 358. Korkcellulose. 360.
Kräutersaftsyrup. 878.
Krystallin = Kyanol. 705.
Kupfer: Verhalten des metall. — zu Kalihydrat n. Chodnew. 298. Scheidung des — von Zink, Nickel, Kobalt, Eisen, Mangan, Phosphors. und Arseniks. n. Berthier. 383. Danger & Flandin, über Nachweisung des — bei Vergiftungen. 639. Gegengift von Bouchardat & Sandras. 843. Neue Versuche über das sogenannte normale — im Organismus. 831. — wird von Cyankalium und Cyaneisenkalium aufgelöst. 895.
Kupferchlorid: Solly, über die Farbe des — in seinen Lösungen. 895.
Kupferoxyd: Verhalten zu Schwefel in der Hitze n. Jordan. 297. Verhalten zu Kalihydrat n. Chodnew. 298. schwefels. —, als Aetzmittel n. Payen. 432. schwefligs. —, Darstellung im kryst. Zustande n. Bourson. 30. Vogel sen., über die Reduction des — und seiner Salze durch schweflige Säure. 677. Nachträge dazu. 741.
Kupferoxydul: Verhalten zu Kalihydrat n. Chodnew. 298.
Kwosein, von St. Martin. 879.
Kyanol: Darstellung des — aus Steinkohlentheeröl n. Hofmann. 705. Eigenschaften und Zusammensetzung. 711. Salze. 714. Verbindungen mit Platinchlorid und Quecksilberchlorid. 716. Zersetzungsproducte. 718. 721.

Lactucarium: Aubergier, über das — der *L. altissima*. 78. kupferhaltiges — n. Meissner. 463.
Lanthan: Mosander, über Darstellung und Eigenschaften des —oxyds und seiner Salze. 770. Hermann, über Darstellung und Eigenschaften des — oxyds und seiner Salze. 857.
Leberthran: — von *Raja batis* und *R. clavata:* Untersuchung von Girardin & Preisser. 75. Merkantilische Notizen über Rochen —. 158. 192. 847. Bereitung des — von Donovan. 847. Analytische Untersuchung der drei —sorten, von de Jongh. 689. Jodgehalt des — n. v. Santen. 847. Meebold, über weissen —. 847. Anwendungsart des — n. Ure. 687. Corrigens des Geschmacks nach Duncan. 784. —seife von Deschamps. 447.
Legastac siehe Ligastac.
Legumin: Analyse von Dumas & Cahours. 53. Neue Untersuchungen über — von Rochleder. 523.
Leim: Angeblicher Gehalt des Blutes an — n. Bouchardat. 60, n. Dumas & Cahours. 54. Ist nichts als Proteintritoxyd n. Mulder. 55. 867. Marchand, über die Formel des — 68. Analyse des leimgebenden Gewebes. 68. Goudoever, über die Zusammensetzung des — 218. Analyse lange gekochten Leims von Mulder. 655.
Lerchenbaumrinde: Gerbstoff derselben n. Stenhouse. 852.
Leukol: Darstellung aus Steinkohlentheer n. Hofmann. 705. Zusammensetzung. 737. Eigenschaften. 737. Salze, 738. Verbindungen mit Platinchlorid und Quecksilberchlorid. 739. Zersetzungsproducte. 740.
Ligastac oder Lichoston, persisches Bartfärbemittel n. Martius. 559.
Lindenblätter: süsse Substanz von den — n. Langlois. 449.
Linaria vulgaris: Untersuchung der Blüthen von Riegel. 454.
Liniment gegen Verbrennungen aus Kalkmilch und Mandelöl n. Payen und Miquel. 256.

Digitized by Google

Linimentum causticum Landolphi. 256.
Lipinsäure, Analyse des Silbersalzes n. Laurent. 256.
Liquor ferri acetici: der nach Janssen dargestellte trübt sich durch Verdünnung. 304. — als Gegengift gegen Arsenik statt des Eisenoxydhydrats. 175.
Lithofellinsäure aus Bezoaren nach Heumann. 111.
Lobelia inflata, Untersuchung der Blätter v. Reinsch. 483. Lobeliin. 484.
Lorbeerterpentinöl, Analyse von Stenhouse. 23.
Lutum für Säuren von Oenicke. 351.

Magensaft enthält keine Milchsäure n. Enderlin. 510.
Magnesia: über eine kalkreiche englische —. 512. Verhalten der —salze zu antimonsaurem Kali n. Wackenroder. 794. — als Purgirmittel. 830.
Malaria: Untersuchung über die Ursache der — v. Gardner. 767.
Mannit, Verhalten zu Platinschwarz n. Döbereiner. 463.
Margarinsäure, Entstehung aus Oenanthsäure n. Mulder. 223.
Masopin, Untersuchung desselben von Genth. 505.
Mastix, Anal. von Schrötter. 613.
Matico der Peruaner n. Martius. 12.
Medicina magnesiae. 830.
Meerrettigöl ist dem Senföl identisch n. Hubatka. 747.
Mehl: Stickstoffgehalt mehrer —sorten nach Thomson. 889.
Mellon: Voelckel, über Darstellung und Zusammensetzung des —. 102.
Menyanthin: Darstellung und Eigenschaften n. Brandes. 24.
Metall: Rosesches krystallisirtes — n. Marchand. 352. —säuren nach Frémy. 79.
Methyl: Bunsen, über Bildung des gasförmigen —chlorürs und —brom ürs bei Zersetzung des basischen Kakodylsuperchlorids 471 und des basischen Kakodylsuperbromids. 475. —oxyd, salicyligsaures, fertiggebildet im Oel der *Gaultheria procumbens.* 698.
Milch: Geiseler, über Aufbewahrung der — in Zinkgefässen. 335. Bemerkungen von Playfair, über Aufbewahrung der — 877. Haidlen, über die Analyse und die Salze der — 348. Untersuchung über den Einfluss der Nahrung auf den Gehalt der — an Butter und Casein von Boussingault 628, von Playfair. 874. Vergl. auch Fett. Sauerwerden und Faulen der — n. Playfair. 877. —gährung: Lehmann, über die Bedingungen der — 200; Producte 205. —säure: Bemerkungen von Lipowitz über Bildung und antiseptische Eigenschaften der — 347.
Mineralwasseranalysen: Salz- und Schwefelquelle zu Grumbach von Löhr. 288. Sulzerrainquelle in Cannstatt und Sprudel bei Berg von Fehling. 288. [Ludwigsbrunnen zu Homburg v. d. Höhe von Fresenius & Will. 384. Bitterwasser von Birmenstorf v. Bolley. 384. Quelle von Zaizon in Siebenbürgen von Miller & Schnell. 447. Asmannshausen n. Fresenius & Will. 751. Emser-Quellen n. Jung. 775. Oberlahnsteiner, Eckhardts- und Dinkholder-Quelle n. Jung. 777. Quelle in der Salzlack bei Weilbach n. Jung. 778. Asmannshäuser Quellen n. Jung. 778.
Mixtura anglicana und *chlorata.* 223.
Moder, Hermann's fortgesetzte Untersuchungen über — 17.
Molybdänsäure: Verbindung mit Schwefelsäure n. Anderson. 432. Reduction der schwefligen Säure n. Vogel. 677.
Monothionsäuren. 919.
Morphium: Bemerkungen über die Mohrsche Darstellungsmethode von Herzog. 304. Darstellung des essigsauern — n. Gauger. 573.
Moschus: Versuche von Wimmer über das Verhalten des —zu Kermes, Goldschwefel, Ammoniak u. s. w. 406. — *cum Saccharo* n. Gauger. 541. — wurzel siehe *Radix Sumbul.*
Mumien: Johnson, über den Gehalt der — an Essigsäure. 62.
Mycoderma aceti siehe Essigmutter.
Myrobalanen: adstringirende Substanzen derselben n. Stenhouse. 850.

Digitized by Google

Naphthalin: therapeutische Anwendungsformen n. Dupasquier. 239. Nomenclatur aller Verbindungen der —reihe v. Laurent. 294.
Narkotika: Meurer, über den Geruch der — besonders des Opiums. 404.
Natron: antimons. Kali als Reagens auf — n. Frémy. 143. Ausführlichere Untersuchungen über dens. Gegenstand v. Wackenroder. 791. Analyse eines natürlichen — aus Ungarn v. Cerutti. 416. doppeltkohlens. —, Darstellung n. Artus. 254. Darstellung in Verbindung mit *Kali tartari* n. Uterhank. 362. unterschwefligs. —, Darstellung n. Walchner. 591. weinsteinsaures — als Nebenproduct bei Bereitung des *Tartarus natronatus* n. Herzog. 462.
Natronsalpeter aus Peru, Analyse v. Hofstetter. 384.
Nickeloxyd: Rammelsberg, über unterschwefels. — und Doppelsalze. 213.
Niederschläge: Harting und Marchand, über die Form der —. 398.
Nitrobromodraconesinsäure. 42.
Nitrochlorodraconesinsäure. 43.
Nitrocoumarin. 122.
Nitrodraconasinsäure n. Laurent. 39. = Nitroanissäure. 47.
Nitrodraconesinsäure n. Laurent. 40. Verhalten zu Brom. 42 und zu Chlor. 43.
Nitrolin, neue Art. 20.
Nitrothein n. Stenhouse. 607.

Oelmesser von Laurot, 111, von Gobley. 893.
Oenanthsäure, Uebergang in Margarinsäure n. Mulder. 223.
Olivil: Sobrero, über das — und seine Zusammensetzung. 734.
Ol. Rajae siehe Lebertlran.
Opium: Meurer, über den —geruch. 404. Notizen über algiersches u. bengalisches — 846.
Opodeldoc: Durchsichtigerhaltung n. Artus. 271. Bereitung eines flüssigen — n. Giseke. 463.
Orangeade, purgirende kohlensaure. 878.
Organismen: Unters. von Dumas u. Cahours, über die stickstoffigen Bestandtheile der —. 49.
Organische Verbindungen: Classification v. Gerhardt. 129.
Osmium-Iridium, Vorkommen im verarbeiteten Golde. 207.
Oxalsäure: verhindert die Reduction von Eisenoxydsalzen. 936.
Oxyprotein siehe Proteintritoxyd.

Palladium: Cock, über die Gewinnung des — in Brasilien. 159.
Paraffin: Elementaranalysen und. spec. Gew. des Dampfes n. Lewy. 78.
Paraguaythee: Theingehalt nach Stenhouse. 239. 390.
Paris quadrifolia: Unters. der Wurzel, der Samenkapseln und Samen von — v. Walz. 411. Farbstoff der Samenkapseln. 411. Eigenthüml. Fett. 411. Paridin: Darstellung, Eigenschaften. 412. Analyse von Gmelin. 412.
Pepsin: Vogel j., über Darstellung, Eigenschaften u. Zusammensetzung des — aus Schweinemagen. 169. Wirkung bei der Verdauung. 170. — aus Menschenmagen. 171. — aus Schafsmagen. 171.
Pestcontagium, Zerstörung durch heisse Luft. 751.
Pfefferkuchen, unächt vergoldete. 943.
Pflanzen: Draper, über das Vermögen der —, die Kohlensäure zu zersezzen. 903.
Pflanzenaschen: Analysen verschiedener — von Hertwig. 497.
Pflaster von Rademacher gegen hartnäckige Geschwüre. 639.
Pflasterstreichmaschine von Hérent. 430.
Pharmakopöe, preussische: vorläufige Bemerkungen von Klose über die in die neue Ausgabe aufzunehmenden Mittel. 108. Bemerkungen von Bley. 366.
Phenol oder Phenylhydrat: Bildung aus salicyligs. Ammoniak und Salicyls., Anal. von Gerhardt. 168. Ist dem Saliretin isomerisch. 169.

Digitized by Google

Phosphor: Darstellung farblosen — nach Wöhler 192. Reinsch, über die allmälige Oxydation des — durch Salpetersäure. 340. Berzelius, über die Verbindungen des — mit dem Schwefel. 197. Sulfür. 597. Unterschwefelphosphor. 598. Supersulfür. 602. Rothe Modification des Sulfürs. 603. und Unterschwefelphosphors. 632. Unterschwefelphosphor-Sulfid. 634. Sulfosubphosphite der Metalle. 634. Phosphoriges Sulfid. 645. Sulfophosphite. 647. Phosphorsulfid. 657. Sulphophosphate. 660.
Phosphorcalcium: Resultate der elektr. Verbrennung n. Hare. 420.
Phosphorsäure: Trennung von Eisen und Arseniksäure. n. Berthier. 383. Analyse der drei Bleisalze von Winckler. 574. Verbindung mit Stickstoffoxyd n. Reinsch. 343.
Physiologisch-chemische Untersuchungen v. Lehmann. 123.
Picrotoxin: Stickstoffgehalt n. Francis. 175.
Pinus Abies: äther. Oel der Nadeln von — n. Wöhler. 735.
Piperin: Analyse von Gerhardt. 153. Verh. zu Aetzkali. 155. Verh. zu Chromsäure und Brom. 158.
Platin: neues Doppelcyanür n. Knop u. Erdmann. 192. — schwamm, Contactwirkungen auf Fette, Oele, Wachs, Traubensäure, Citronensäure, Weins., Alkohol, Aether, salpeters. Silber und salpeters. Ammoniak, nach Millon und Reiset. 526.
Polarisation des Lichts: Ventzke, über die Anwendung der — als Reagens auf Zuckerarten. 363. 369.
Polyp: Analyse eines Uterin — v. Girardin. 111.
Pottasche: Prüfung auf Soda n. Roder. 478. Neue Prüfungsmethode von Fresenius und Will. 801.
Protein: Analysen der — körper v. Dumas und Cahours. 49. — aus Fibrin, weicht ab von dem — aus Albumin. 52. Bemerkungen dazu von Mulder. 54. Wesentlicher Bestandtheil der — körper ist Albuminose n. Bouchardat. 62. Die von Bouchardat für Leim gehaltene Substanz ist — tritoxyd. 55. Menschenhaare enthalten — bioxyd n. Laer. 186. Mulder über das Vorkommen der — oxyde im Organismus. 865. Bouchardat's Leim = — tritoxyd. 867. Entzündungshaut enthält — oxyde. 866. Albuminose und Epidermose von Bouchardat sind — bioxyd 871.
— bioxyd: Eigensch. und Zusammensetzung n. Laer. 186. 871.
— tritoxyd: Eigensch. und Zusammensetzung n. Schröder. 217.
Pseuderythrin, ist eine Verbindung von Lecanorin und Aethyloxyd. 192.
Pseudoessigsäure ist nur eine mit Buttersäure gemengte Essigsäure. 519.
Pulvis Carignano, Formel. 573.
Pulvis contra Blattas, 541.
Pyrogallussäure: Untersuchung von Stenhouse über die —; vorläufige Notizen. 63. Darstellung, Eigensch. u. Zusammensetzung. 220. Benutzung ihrer Bildung zu Nachweisung gewisser Gerbstoffarten. 225.
Pyrokönlit. 612.

Quecksilber: Verhalten des — zu einem Gemenge von Kochsalz u. schwefelsaurem Eisenoxyd. 113.
Quecksilberchlorid: Aeussere Anwendungsformen n. Laurent. 256. Zersetzung durch Blausäure n. Mialhe. 830. Gegengift gegen — n. Bouchardat und Sandras. 843.
Quecksilberchlorür, eigenthümliche Bildungsweise n. Schafhäutl. 113. Zersetzung durch Blausäure. 830.
Quecksilberjodür; Mialhe über jodidfreies — 892.
Quecksilberoxyd: Pelouze, über amorphes und krystallin. — und ihr Verhalten zu Chlorgas. 141. Verhalten des — zu Chlorcalciumlösungen n. Hochstetter. 250. Verbindung mit Unterschwefelsäure nach Rammelsberg. 368. Darstellung des essigsauren — nach Cerutti. 92. reducirende Wirkung der schwefligen Säure auf — salze n. Vogel. 673.
Quellsäure: Cerutti über — und Quellsatzsäure. 92.
Quercin, Darstellung und Eigenschaften des — n. Gerber. 503.
Quittenschleim, getrockneter, v. Garot. 878.

Digitized by Google

Radix Bistortae, Gerbstoff derselben n. Stenhouse. 851.
Radix Ginseng, Calau über —, nebst Bemerkungen von Meyer. 33.
Radix Sumbul: Reinsch und Buchner sen. über Eigensch. und Bestandtheile der — 916. eigenthümliches Balsamharz. 918.
Respiration s. Kohlensäure.
Retinit, Anal. von Schrötter. 612.
Rhabarber: Calau, über den Ursprung der — und das Verfahren bei der —bracke in Kiächta. 25.
Ricinusöl: Gewinnung in Armenien n. Siller. 15. Vergleichung der Wirkung von — und Ricinussamen, Anwendung des letzten als Emulsion n. Mialhe. 926.
Riverii potio der russischen Apotheken. 30.
Roggenmehl: Heldt, über den im Wasser löslichen Bestandtheil des — 205.
Runkelrüben: Hochstetter, über die Zusammensetzung der — 561. Stickstoffige Bestandtheile. 562. Praktische Bemerkungen über Fabrikation von Zucker aus — 567. Fuselöl der — 47. Eigenthümliche Neigung des — zuckers zum Krystallisiren n. Geiseler. 319.

Säuren: Eintheilung der flüchtigen organischen — n. Cahours. 671. Prüfungsmethoden v. Fresenius u. Will. 804.
Salbeiöl: analytische Unters. v. Rochleder. 56. Giebt mit Salpetersäure Kampher. 57.
Sal copaibae. 922.
Salicin: Analysen von Gerhardt. 167. Eigentliche Constitution n. Piria. 607. Verwandlung in Salicylsäure n. Gerhardt. 167.
Salicylsäure: Darstellung aus Salicin und Anal. v. Gerhardt. 167. Verwandlung in Indigsäure 168 und Pikrinsalpetersäure. 169. Bildung aus Coumarin. 123.
Saligenin n. Piria. 607.
Saliretin, Darstellung und Analyse n. Gerhardt. 169.
Salmiak: ausserordentliche Verfälschung mit schwefels. Ammoniak. 463.
Salpeteräther, Darstellung n. Pedroni. 847.
Salpetersäure: Darstellung aus Chilisalpeter n. Oenicke. 351. Jodgehalt n. Herberger. 495.
—äther: Bildung, Eigenschaften und Zusammensetzung n. Millon. 654.
Salpetrige Säure: Neues Reagens auf — v. Schönbein. 934.
Salzsäure: Nachweisung der Vergiftung mit — n. Orfila. 44. Findet sich in den narkot. Pflanzen n. Battley. 207. Hydrate der — n. Bineau. 386. Jodgehalt der — n. Herberger. 495. Verbindung mit Stickstoffoxyd. 913.
Samen: Schwarzfärbung mancher — durch Schwefelwasserstoff. 959. Bildung von Buttersäure bei Gährung von — unter Wasser. 719.
Santonin: Darstellung und Anwendung als Wurmmittel. n. Calloud. 844.
Sapo Kali hydriod. von Häuseler. 478.
Sarsaparille: vergleichende Untersuchung mehrer Sorten von — v. Marquart. 451. Bemerkungen über — des Handels, besonders die lose —, von Martius. 829.
Sauerstoffgas: spec. Gewicht n. v. Wrede. 400. Entwickelung von — aus dem Absatze eines Soolwassers. 527. Neue Darstellungsart des — aus chromsaurem Kali n. Balmain. 239.
Schaben: Mittel gegen die — 541.
Scheererit: Schrötter, über den — 611. Kraus, über den — 612.
Schleim: Anal. des — der Gallenblase v. Kemp. 526. Zusammsetzung des — der Luftwege n. Nasse. 489.
Schwefel: Verhalten zu Kupferoxyd in der Hitze n. Jordan. 297. Verbindungen des — mit Phosphor siehe Phosphor. Neue Säure des — n. Fordos und Gélis. 93. Ueber die analytische Trennung der verschiedenen Säuren des — n. Fordos und Gélis. 919. Nomenclatur der Säuren des — von Berzelius. 919.

Digitized by Google

Schwefelantimon und Schwefelarsenik: Löslichkeit in Wasserstoffgas n. Meurer. 798.
Schwefelblausäure: Völckel, über die Constitution der — 97.
Schwefelcyankalium: Zersetzung des — durch Chlor und Producte nach Völckel. 99. 101.
Schwefelcyanwasserstoff-Schwefelammonium: Zersetzung durch Chlor n. Zeise. 607.
Schwefeleisen, frischgefälltes, als Gegengift gegen Quecksilber-, Kupfer- und Bleivergiftungen n. Bouchardat u. Sandras. 843.
Schwefelessigsäure: Bildung, Eigensch. und Zusammensetzung n. Melsens. 542.
Schwefelkohlenstoff: Zersetzung durch Chlor n. Kolbe. 197. Reaction mit Aethal n. Provostaye u. Desains. 199.
Schwefelsäure: Vogel über die Tension der concentr. 251. Jacquelain über die Reinigung der — von Stickstoffverbindungen durch Chlor. 433. Prüfung der — auf Stickstoffsäuren durch Narkotin und Eisenvitriol, Vergleichung beider Methoden. 434. Rectification der — n. Gauger. 554. Darstellung der Verb. mit Stickstoffoxyd n. Reinsch. 915.
Schwefelsalze: Unterphosphorschweflige. 634. Phosphorschweflige. 647.
Schweflige Säure. Verhalten zu Metallsalzen und Anwendung zu analytischen Zwecken n. Berthier. 378. reducirende Wirkung auf Metalloxyde und Metallsalze n. Vogel. 673. Spätere Versuche mit Kupferoxyd. 741. Neues Reagens auf — n. Schönbein. 934.
Scopolina atropoides, Anwendung gegen Salivation. 847.
Sehnensubstanz: Anal. n. Marchand. 68.
Semen Anacardii, adstringirende Bestandtheile n. Stenhouse. 851.
Senega: beigemengte fremde Wurzel n. Demong. 505.
Silber: Atomgew. 3. Atomgew. n. Marignac. 57. wird von schmelzendem Kalihydrat angegriffen n. Chodnew. 300. Löst sich in Cyankalium und Cyaneisenkalium. 895.
Silberäthonid. 734.
Silberoxyd: chemisch reine Darstellung nach Gregory. 238. Reduction durch schweflige Säure n. Vogel. 676. unterschwefels. — Ammoniak. n. Rammelsberg. 214.
Siliciumstickstoff: Bildung und Verbindung mit Metallen n. Balmain. 247.
Sinammin v. Varrentrapp und Will. 719.
Smegma: Analyse eines verhärteten — *praeputii* 15.
Soda: Prüfungsmethode v. Fresenius u. Will. 801.
Solanin: Wackenroder über Darstellung und Eigensch. des — 173. Baumann über die Salze des — 500. Derselbe über die Verbindung des — mit Jod 748.
Sparadrap opiatum v. Schäuffele. 830. *Sparadrapier* v. Hérent. 430.
Stärkmehl: Bequeme Anwendungsform als Reagens n. Herberger. 495. Verfälschung des — durch Faser n. Dietrich. 927. Riegel über das — der *Bryonia*. 428.
Stearin, Bildung aus Talg n. Beetz. 545.
Steinkohlentheeröl: Hofmann über die Darstellung der organ. Basen aus dem — 705.
Stickstoff: Atomgew. 4. Aequiv. n. Graham. 159. Bestimmung des — n. Varrentrapp und Will., Einwürfe von Reiset dagegen sind ungegründet, n. Fownes 80. Entgegnung gegen Reiset von Will. 161. Letzte Bemerkungen von Reiset und von Will über diesen Gegenstand. 958. Atomgewichtsbestimmung des — n. Anderson. 959.
Stickstoffoxyd: Verbindungen des — mit Phosphorsäure, Arseniksäure, Weinsäure und Essigs. n. Reinsch. 343. Desgleichen mit Salzsäure und Flusssäure. 913.
Strontiansalze; Verhalten zu antimons. Kali n. Wackenroder. 793.
Strontium; Apparat zu Darstellung des — v. Hare. 417.

Strychnin; Anal. v. Gerhardt. 153. Verh. zu Aetzkali. 154. Verh. zu Salpetersäure. 157.
Suberamid n. Laurent. 243.
Suberin: Eigensch. und Zusammensetzung. n. Döpping. 358.
Succisteren n. Pelletier u. Walter. 909.
Sulfamid: Jacquelain über Darstellung und Zusammensetzung des — 922. Barytverbindung. 924.
Sulfisatanige Säure und Salze, n. Laurent. 260.
Sulfokakodylate s. Kakodylreihe.
Sulfophosphate. 660. Sulfophosphite. 647. Sulfosubphosphite. 634.
Sumach: Stenhouse über den Gerbstoff und die Gallussäure des — 225.
Syphilis: Pfeiffer's Prophylacticum gegen — 171.
Syrop de sucs d'herbes. 878.
Syrupus rubi Idaei; Bereitung n. Mouchon u. Oberlin. 463.
Syrupus amygdalarum; haltbarer, n. Häusele r. 478.
Syrupe: Leroy über Bereitung der säuerlichen Frucht — 841.

Tabak: Zeise über die trocknen Destillationsproducte des — 637. 641.
Talg, allmälige Verwandlung in Stearin n. Beetz. 545.
Tannennadeln; äther. Oel derselben n. Wöhler. 735.
Terbium: Mosander über — oxyd. 774.
Terpentinöl enthält Ameisensäure n. Laurent. 256. — Latwerge von Bouchardat. 799.
Terra Sienа, anal. v. Maus, enthält Arsenik. 511.
Tethrathionsäure = zweifach geschwefelte Unterschwefelsäure. 93. 919.
Thakceton von Zeise. 618.
Thee: Peligot über den Gehalt des — an Thein und stickstoffhaltigen Substanzen. 623. Stenhouse über den Theingehalt verschiedener Sorten — 389. Stenhouse über den Gerbstoff des — 849.
Thein: Darstellung des — aus Paraguay- u. anderm Thee n. Stenhouse. 239. Darstellung aus Kaffee, Thee u. s. w. 389. Einwirkung der Salpetersäure auf — 391. Elementaranal. des — und Platinchloridverbindung n. Stenhouse. 697.
Thermochemische Untersuchungen v. Graham. 63.
Therythrin v. Zeise. 621.
Thiocyanwasserstoffsäure: Völckel, über die Zusammensetzung der — 100.
Thiosinammin v. Varrentrapp und Will. 719.
Thonerde: Verbindungen mit Alkalien n. Frémy. 79. Anal. der schwefligsauren — v. Gongginsperg. 223.
Tinct. Rhei aquosa duplex n. Busse. 336.
Titansäure: Trennung von Eisen n. Berthier. 382.
Tormentillwurzel: Gerbstoff derselben n. Stenhouse. 852.
Trithionsäure = geschwefelte Unterschwefelsäure. 329. 919.
Trockenapparat für organische Substanzen v. Soubeiran. 421.
Tutia, verfälschte, n. Kreyssig. 271.

Ueberchlorsäure: Nativelle über Darstellung der — 151. Bildung der — n. Millon. 395. Zersetzung in der Hitze. 403.
Ueberchromsäure v. Barreswil. 718.
Ueberschwefelblausäure: Zerlegung in der Hitze n. Völckel u. Liebig. 101.
Umbra; Anal. von Maus. 511.
Unguentum epipasticum, v. Rizet. 432.
Unguentum Hyoscyami, v. Gauger. 607.
Unterchlorige Säure: Darstellung und Eigenschaften. n. Pelouze. 141.
Unterchlorsäure: Darstellung, Eigensch. u. Zusammensetzung n. Millon. 393. Zersetzung durch Licht. 402.
Unterphosphorige Säure: H. Rose über die Constitution der — 209.

Digitized by Google

Unterphosphoriges Sulfid s. Phosphor.
Unterschwefelphosphor s. Phosphor.
Unterschwefelsäure: Untersuchung einiger Salze v. Rammelsberg. 213. einfach geschwefelte — von Langlois, Bemerkungen über Darstellung und Zusammensetzung v. Baumann. 329. zweifach geschwefelte — v. Fordos und Gélis. 93.
Uran: Berichtigung über das Atomgewicht des — 143. Trennung von Eisen, Mangan, Kobalt, Nickel und Zink n. Berthier. 382. Atomgewicht nach Rammelsberg. 577, — chlorür. 579, — bromür. 579, — cyanür. 579, — eisencyanür 579; — jodür 579. — Oxyd: Wertheim über Darstellung des — 585, über die essigsauren Doppelsalze des — 586, über die Verb. des — mit Basen. 589. — oxydhydrat, Darstellung und Zusammensetzung n. Malaguti. 590. — oxydul, Untersuch. der Salze n. Rammelsberg. 580. — siliciumfluorür. 580, sulfocyanür. 579. — sulfür. 585.

Valeriansäure: Bonaparte über Darstellung der — und ihre Verbindungen mit Zinkoxyd, Cadmiumoxyd, Uranoxyd und Chinin. 949.
Valerol aus dem Baldrianöl, Unters. v. Gerhardt. 146.
Valoniae s. Ackerdoppen.
Vanadin im Pechuran n. Kersten. 703.
Vitellin: anal. Unters. v. Dumas u. Cahours. 53.

Wachs: Zusammensetzung, Verhalten zu Kali in der Hitze n. Lewy. 943. Bildung durch die Bienen aus Zucker n. Dumas und Milne Edwards. 945.
Waschflasche; verbesserte, von Moberg. 422.
Wasser: Zersetzung des — durch Brom n. Bourson. 30. wahres Aequiv. des — n. Gerhardt. 131.
Wasserstoff: Jacquelain über Darstellung eines ganz reinen — 433.
Weine: Alkoholgehalt vieler Sorten n. Christison. 408.
Wismuth: Löslichkeit in Wasserstoffgas n. Meurer. 797. Darstellung und Analyse eines neuen Schwefel — v. Werther. 76. — oxyd: Verh. zu Alkalien n. Frémy. 79. Basisch salpetersaures —; Arsenikgehalt. 797. Zusammensetzung und Bildung nach Freundt. 952. saures salpetersaures —, existirt nicht. 952.

Xanthorhamnin: Bildung aus Chrysorhamnin, Eigensch. und Zusammensetzung n. Kane. 552.
Xyloidin; Constitution nach Ballot. 219.
Xyloretin. 612.

Ysopöl, Anal. von Stenhouse. 23.
Yttererde: Trennung von Beryllerde, Eisen, Mangan, Kobalt und Nickel n. Berthier, 382. Bemerkungen v. Rose über die — und ihre Unterscheidung von Beryllerde. 605. Mosander über Reindarstellung der — und ihre Unterscheidung von begleitendem Erbium- und Terbiumoxyd. 772.

Zahnpulver: Heider über — 652.
Zimmtschwefelsäure: Herzog, über Darstellung, Eigensch., Zusammensetzung und Salze der — 486.
Zink: Reindarstellung n. Jacquelain. 435. Atomgewicht. 436.
Zinkäthonid. 733.
Zinkoxyd: Verb. mit Alkalien n. Frémy. 79. kohlensaures —, Anal. v. Wittstein. 927. unterschwefels. — Ammoniak nach Rammelsberg. 214.
Zinn: Darstellung schön krystallisirten — 166. Trennung von Eisen u. Antimon n. Berthier. 383.
Zinnoxydul, Verhalten zu Alkalien n. Frémy. 79.

Digitized by Google

Zinnsäure: Frémy über das — oxyd als — 46.
Zirkonerde: Reindarstellung n. Scheerer. 687. Trennung von Eisen n. Berthier. 382.
Zucker: Ueber die Verbindung des — mit Baryt, Kalk und Alkalien, nach Soubeiran. 89. Johnston über den — aus *Eucalyptus*. 159. Ventzke über Untersuchung von — lösungen mit Hülfe der Lichtpolarisation. 363. Hochstetter über das Verhalten der — lösungen gegen die Luft bei gewöhnlicher Temperatur 529, in der Hitze 530, unter dem Einflusse von Alkalien 531: Einwirkung neutraler Salze. 532. Einwirkung stickstoffhaltiger Körper. 533. Gemeinschaftlicher Einfluss aller dieser Dinge bei der Zuckerfabrikation. 536. Resultate. 539. Praktische Bemerkungen über die Fabrikation des — aus den Runkelrüben, von Hochstetter. 567.

Digitized by Google

II. Autoren-Register.

Aldridge. 319.
Anderson. 432. 959.
Andral. 506. 754. 760.
Artus. 254. 255. 264. 365. 274. 287.
Aubergier. 78. 150.
Aucher Eloy. 237.
Austin. 432.
Bagration. 895.
Balard. 30.
Baldenius. 462.
Ballot. 219.
Balmain. 239. 244. 731.
Barbet Lartigue. 553.
Barreswil. 718.
Barse. 831.
Battley. 207.
Baumann. 329. 500. 748.
Baumhauer, v. 709. 871.
Becquerel. 320.
Beetz. 545.
Bell, J. 921.
Berlin. 14.
Berlioz. 941.
Bertels. 124.
Berthier. 378.
Berzelius. 268. 273. 284. 289. 300. 317. 321. 337. 519. 597. 632. 657. 671. 678.
Bewley. 95.
Bibra, v. 513.
Bineau. 385.
Bird, G. 320.
Bischoff. 69.
Blell. 174.
Bley. 14. 64. 366. 409.
Bogner. 69.
Boldt. 31.
Bolley. 384.
Bonaparte, L. 719. 949. 959.
Bouchardat. 60. 799. 831. 843.
Bourson. 30.
Boussingault. 437. 625. 941. 943.
Braconnot. 164. 956.
Brandes, R. 15. 24. 175.
Brendecke. 91.
Brenner v. Felsach. 847.
Brunner. 757. 765.
Buchner jun. 336.
Buchner sen. 916.
Büchner. 229.
Bunsen. 455. 465.
Busse. 336.
Cahours. 47. 49. 143. 669. 671. 698.
Calau. 25. 33.
Calloud. 844.
Calvert. 105. 574.
Campbell. 64.
Capitaine. 830.
Cavallier. 416.
Cerutti. 92. 126. 416.
Challier. 830.
Chodnew. 298.
Chomel. 31.
Christison. 408. 815.
Cock. 159.
Collier. 831.
Cormack. 62.
Croft. 248.
Croockewit. 215.
Damour. 783.
Danger. 639. 831.
Delafond. 506.
Delalande. 121.
Demesmay. 949.
Demong. 505. 511.
Derosne. 431. 805.
Desains. 199.
Deschamps. 447. 911.
Devay. 527.
Deyeux. 573.
Dieterich. 171.
Dietrich. 927.
Döbereiner. 463.
Döpping. 356. 653. 881. 897.

Digitized by Google

Donné. 655.
Donovan. 12. 847.
Draper. 903.
Dulk. 798.
Dumas. 47. 49. 625. 762. 941. 942.
Duncan. 784.
Dupasquier. 176. 239. 957.
Durand. 91.
Durozier. 82.
Ehrenberg. 527.
Enderlin. 510. 524. 663.
Erdmann. 3. 192. 719.
Evans. 95.
Everitt. 891.
Faraday. 164.
Fehling. 288.
Filhol. 81.
Flandin. 639. 831.
Fordos. 93. 919.
Fownes. 80. 192.
Francis. 175.
Frerichs. 66.
Frémy. 46. 47. 79.
Fresenius. 751. 801.
Freundt. 845. 952.
Fritzsche. 4. 8. 125. 134. 911.
Gardner. 767.
Garot. 878.
Gauger. 14. 30. 46. 540. 554. 573.
Gaultier de Claubry. 47. 48.
Gavarret. 506. 754. 760.
Geiseler. 319. 335.
Gélis. 93. 519. 919.
Genth. 507.
Gerber. 503.
Gerhardt. 129. 143. 145. 152. 154. 157. 158. 167.
Girardin. 75. 111. 126.
Giseke. 463.
Gmelin, L. 413.
Gobley. 893.
Gottschalk. 735.
Goudoever, v. 218. 655.
Gougginsperg. 223.
Gouzée. 847.
Gräger. 511.
Graham. 63. 159. 591.
Gregory. 238.
Griffith. 111.
Guibourt. 700.
Gundlach. 193.
Häuseler. 477. 478.
Haidlen. 348.
Hardy. 846.
Hare. 417. 420.
Harting. 398.
Heider. 652.
Heldt. 205. 820. 833.
Helm, v. 30. 31.
Herberger. 441. 495.
Hérent. 430.
Hermann. 17. 853. 857.
Herschmann. 95.
Hertwig. 497.
Herzog. 271. 304. 462. 486.
Heumann. 111.
Hochstetter. 250. 529. 561. 567.
Hoffmann, C. 448.
Hoffmann, H. 493.
Hofmann, A. W. 705. 711. 721. 737.
Hofstetter. 384.
Hruschauer. 680.
Hubatka. 747.
Hünefeld. 95.
Jacquelain. 433. 922.
Jacquemart. 454.
Jacquemyns. 446.
Jahn. 175. 309. 314. 448.
Jaubert. 237.
Johnson. 62.
Johnston. 159.
Jonas. 304.
Jongh, de. 689.
Jordan. 297.
Juch. 703.
Jung. 775.
Kane. 111. 551.
Kemp. 135. 526. 663. 895.
Kersten. 572. 703.
Klose. 105.
Knop. 192.
Kobell, v. 336.
Kolbe. 197.
Kraus. 612.
Kreyssig. 252. 271.
Laer, v. 183.
Landolphi. 256.
Langlois. 329. 449.
Lassaigne. 29.
Laurent. 35. 47. 143. 240. 256. 257. 281. 294.
Laurot. 111.
Lehmann. 117. 123. 200.
Lejeune. 256.
Leroy. 841. 911.
Le Sant. 816.
Lewy. 78. 943.
Liautaud. 846.
Liebig. 193. 662. 940. 942. 947.
Link. 655.
Lipowitz. 347.
Lippich. 847.
Löhr. 288.
Lucas. 30.
Macfarlane. 784.
Magendie. 940. 941.
Maitland. 95.
Malaguti. 590.
Marchand. 3. 65. 68. 69. 352. 399. 719.

Digitized by Google

Marignac, de. 2. 3. 57.
Marquart, Cl. 451.
Martin, St. 879.
Martius, Th. 11. 559. 826.
Maus. 511.
M'Dermot. 304.
Meebold. 847.
Meissner. 438. 463.
Melsens. 542.
Menil, du. 15.
Mettauer. 207.
Meurer. 303. 404. 797. 927. 943. 969.
Meyer. 33. 735.
Mialhe. 432. 830. 862. 863. 892. 926.
Miller. 447.
Millon. 73. 392. 401. 525. 655.
Milne Edwards. 945. 947.
Mitscherlich, C. G. 426.
Mitscherlich, E. 593.
Moberg. 422. 728.
Mohr. 813. 814. 817.
Mosander. 14. 769. 773.
Mouchon. 463.
Mowbray. 799.
Müller. 368.
Mulder. 54. 223. 548. 855. 865.
Nasse, H. 70. 137. 489.
Nativelle. 151.
Neljubin. 541.
Oberlin. 463. 477.
Oenicke. 351. 352.
Orfila. 44. 831.
Otto. 143.
Overbeck. 927.
Pagani. 767.
Payen, 256. 432. 437. 625. 646. 940. 941. 946.
Pedroni. 847.
Peligot. 623.
Pelletier. 908.
Pelouze. 141. 143. 148. 519. 734.
Peretti. 952.
Perrotet. 88.
Pfeiffer. 171.
Piat. 573.
Piria. 607.
Playfair. 874.
Plisson. 256.
Poggendorff. 48.
Poinsot. 941.
Posselt. 190.
Poumet. 94.
Prater. 271.
Preisser. 75. 191.
Proctier. 699.
Provostaye. 199.
Quadri. 272.
Rabenhorst. 175. 303.
Rademacher. 639.
Rammelsberg. 213. 368. 577.
Redtenbacher. 750. 751. 781. 785.
Rees. 65. 69.
Regnault. 152.
Reiche, v. 735.
Reim. 528.
Reinsch. 282. 340. 343. 483. 590. 913. 916. 926.
Reiset. 80. 161. 525. 958.
Reitz. 30.
Ricker. 478.
Riegel. 409. 428. 440. 454. 477. 481. 496.
Rizet. 432.
Rochleder. 55. 353. 521.
Roder. 478.
Rösch. 63.
Röttscher. 15.
Rolffs. 911.
Rose, H. 209. 655. 605.
Rossignon. 46. 831.
Sandras. 843.
Santen, v. 847.
Scanlan. 591.
Schäuffele. 830.
Schaffgotsch, v. 304.
Schaffhäutl. 113.
Scharling. 755. 762.
Scheerer. 208. 423. 687.
Schlosser. 663. 665.
Schmersahl. 941.
Schnedermann. 238. 279.
Schnell. 447.
Schönbein. 929. 936.
Schröder. 206. 217.
Schrötter. 609. 664. 724.
Schunck. 192.
Sigmund. 848.
Siller. 15.
Simon, J. Fr. 330.
Sirey. 591.
Sklepinski. 95.
Smith. 886.
Sobrero. 46. 48. 687. 734.
Solly. 158. 895.
Soubeiran. 12. 89. 422.
Spach. 237.
Steege. 812.
Stein, W. 743.
Stenhouse. 23. 63. 220. 225. 239. 389. 697. 849.
Svanberg. 4.
Taylor. 158.
Theyer. 663. 665.
Thierry. 309.
Thomson, R. D. 682. 889.
Ure. 591. 687.
Uterhark. 362.
Valentin. 757. 765.
Varrentrapp. 80. 719.
Ventzke. 368. 369.

Digitized by Google

Ville. 925.
Völckel. 97.
Vogel, A. jun. 103. 169. 251. 607.
Vogel, A., sen. 673. 741.
Vogel, 95.
Wackenroder. 21. 173. 177. 180. 271. 336. 789. 927.
Wagner. 14.
Walchner. 591.
Walter. 623. 908.
Walz. 411. 413. 496. 592.
Weinlig, A. 207.
Wenzel. 240.
Wertheim. 585.
Werther. 76.
Will. 80. 161. 384. 719. 751. 801. 958.
Wimmer. 172. 406.
Winckler. 448. 478. 495. 510. 574.
Wittstein. 927.
Wöhler. 192. 350. 361. 527. 735.
Wonneberg. 252.
Wrede, v. 400.
Wurz. 947.
Wurzer. 15.
Zeise. 607. 618. 637. 641.
Zimmermann. 614.
Zollikofer. 207.

Digitized by Google

III. Anzeigen.

E. Anton in Halle. 160.
Barth in Leipzig. 512. 544. 575. 608. 640. 704. 736. 768. 800. 832. 896. 928.
Baumgärtner in Leipzig. 672.
Beck in Nördlingen. 912.
Brönner in Frankfurt a. M. 464. 896.
Calve in Prag. 848.
Dyk in Leipzig. 574.
Enke in Erlangen. 784.
Franz in München. 960.
Gebhardt u. Reisland in Leipzig. 800.
Grau in Hof. 816.
Haase Söhne in Prag. 543.
Halm in Leipzig. 240.
Henry u. Cohen in Bonn. 208.
Hinrichs in Leipzig. 16.
Hirschwald in Berlin. 272. 656.
Hofmeister in Leipzig. 928.
Hotop in Kassel. 720.
Jasper. in Wien. 752.
Kaussler in Landau. 944.
Kramers in Rotterdam. 574.
Kummer in Leipzig. 208.
Kunze in Mainz. 576.
Laupp in Tübingen. 80. 628.
Lüderitz in Berlin. 128. 560.
Nast in Ludwigsburg. 112.
Nauck in Berlin. 528.
Oehmigke in Berlin. 720.
A. Schmid in Jena. 640. 960.
Schrag in Nürnberg. 864.
L. Schumann in Leipzig. 512.
Vieweg und Sohn in Braunschweig 96. 624.
Voigt u. Mocker in Würzburg. 720. 736.
Vogel in Landshut. 160.
Voss in Leipzig. 176. 544. 879. 960.
Wallishauser in Wien. 575.
Weidmann'sche Buchhandlung in Leipzig. 64. 128.
Weiss u. Stoppani in Stuttgart. 16.
Winter in Heidelberg. 624. 768. 928.
Wöller in Leipzig. 816.
Zimmer in Frankfurt a. M. 464.

Abendroth u. Holl, pharmaceut. Institut in Dresden. 112. 576. 692. 608.
Apothekenpachtgesuch. 912.
Artus in Jena, chem. Unterricht. 684.
Batka in Prag, Aparate und Chemikalien. 272. 329. 400. 496. 560. 656. 672. 864. 880. 912. 944.
Gressler in Erfurt: Apparate: 16. 64. 127. 176. Apothekenkauf. 656. Apothekenverkauf. 160. 400. 704. Verkauf eines chem. Mineralwerks. 944. Gehülfengesuch. 512.
Krantz und Co in Berlin, Mineralien. 32.
Lattorf in Breslau, Versorgungscomptoir. 80.
Lindes, pharm. Institut in Berlin. 543. 592. 688. 752.
Luhme u. Co in Berlin, Apparate: 224. 384.

Digitized by Google

Marquart: pharm. Institut in Bonn. 128. Reclamation gegen Siller. 576.
Rüdiger u. Schedewitz in Magdeburg, Anstellungsgesuch eines Provisors. 688.
Trommsdorff in Erfurt, Gehülfengesuch. 704.
Wackenroder, pharm. Institut in Jena. 16. 560.
Warnecke in Braunschweig: Gehülfenstellen. 592. 608. 640. Apothekenverkauf. 624. Apothekenverkauf. 688.

Personalnotizen: Du. Mênil's Jubiläum. 15.
Brandes Tod. 15.
Stellenveränderungen von Buchner sen., Kaiser und Walz. 368.
Bley, Oberdirector des norddeutschen Apoth. Vereins. 64.

Allgem. pharm. Angelegenheiten:
Statistik des nordd. Apoth. Vereins. 31.
Buchholz-Gehlen-Trommsdorffsche Stiftung. 32.
Hagen-Buchholz'sche Stiftung. 127.
Bemerkungen über die neue preuss. Pharm. von Klose. 108. u. v. Bley. 355.

Druck von J. B. Hirschfeld.

Digitized by Google

RETURN TO → CHEMISTRY LIBRARY 100 Hildebrand Hall 642-3753

12409

LOAN PERIOD 1 | 2 | 3

7 DAYS

4 | 5 | 6

2-HR USE

ALL BOOKS MAY BE RECALLED AFTER 7 DAYS

Renewable by telephone

DUE AS STAMPED BELOW

UNIVERSITY OF CALIFORNIA, BERKELEY

FORM NO. DD5, 3m, 12/80 BERKELEY, CA 94720

NON-CIRCULATING BOOK

Digitized by Google